Differentialkalorimetrie (DSC) bei hohen Drücken

Phasenverhalten und Umwandlungsenthalpien

sowie daraus abgeleitete thermodynamische Größen

von Polyethylen und Diamantan

bis 6000 bar und 600 K

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des akademischen Grades eines

D o k t o r s d e r N a t u r w i s s e n s c h a f t e n

der Abteilung für Chemie

der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Dipl. Chem. Rainer Sandrock

aus Bochum

Bochum 1982

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547222_0022

Differentialkalorimetrie (DSC) bei hohen Drücken

Phasenverhalten und Umwandlungsenthalpien sowie daraus abgeleitete thermodynamische Größen von Polyethylen und Diamantan bis 6000 bar und 600 K

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des akademischen Grades eines

D o k t o r s d e r N a t u r w i s s e n s c h a f t e n

der Abteilung für Chemie

der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Dipl. Chem. Rainer Sandrock

aus Bochum

Referent: Prof. Dr. G. M. Schneider

Korreferent: Prof. Dr. G. Findenegg

Bochum 1982

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
	Zusammenfassung	
1.	Einleitung	1
2.	Apparatur	
2.1.	Blockdiagramm	5
2.2.	Autoklav	5
2.2.1.	Berechnungsgrundlagen	8
2.2.2.	Schrauben und Flansche	18
2.2.3.	Stempel	21
2.3.	Temperiermantel	22
2.3.1.	Heizung	24
2.3.2.	Kühlung	25
2.4.	Druckerzeugung und -messung	27
2.5.	Meßkopf	3o
2.6.	Elektrische Durchführung	34
3.	Meßtechnik	
3.1.	Das reale DSC Prinzip und Folgerungen	37
3.1.1.	Wärmeübertragung auf das DSC-2 Meßpfännchen	4o
3.1.2.	Umgebungsanteil an der Kompensierung einer Umwandlung	43
3.1.3.	DSC Anteil als Funktion der Aufheizrate	45
3.2.	Meßzellen	46
3.3.	Temperaturkalibrierung	49
3.4.	Enthalpiekalibrierung	59
3.4.1.	Kalibrierfeld	67
3.4.2.	Berechnung des Kalibrierfeldes	75
4.	Ergebnisse und Literaturvergleich	
4.1.	Meßsubstanzen	
4.1.1.	Diamantan	8o
4.1.2.	Polyethylen	81

4.2. Diamantan 82
4.2.1. Phasendiagramm und Umwandlungsenthalpien ΔH 84
4.2.2. Umwandlungsentropien ΔS und -volumina ΔV 9o
4.3. Polyethylen 95
4.3.1. Phasendiagramm und Umwandlungsenthalpien ΔH 96
4.3.2. Umwandlungsentropien ΔS und -volumina ΔV 1o4
4.4. Fehlerbetrachtung 112

5. Diskussion
5.1. Allgemeine Bemerkungen 117
5.2. Klassifizierung nach Pople und Karasz 12o
5.3. Modelle zur Deutung der Umwandlungsentropie 122
5.3.1. Aufspaltung der Umwandlungsentropie 123
5.4. Diamantan 129
5.4.1. Extrapolation der Konfigurationsentropie 132
5.5. Polyethylen 142

Anhang
1. Kenndaten der verwendeten Stähle 157
2. In Druckbehältern gespeicherte Energie 159
3. Anpaßfunktionen zur Berechnung des Kalibrierfeldes 161

Verzeichnis der Lieferfirmen 162
Verzeichnis der Abbildungen 163
Verzeichnis der Tabellen 165
Literaturverzeichnis 167

Zusammenfassung

Es wurde ein Hochdruck-Differential-Mikrokalorimeter (DSC) konstruiert und aufgebaut. Es arbeitet im Temperaturbereich von 3oo bis 6oo K bei Drücken bis zu 6ooo bar. Die Berechnungsgrundlagen für geschrumpfte Autoklaven sowie die Dimensionierung der Temperierung werden im Detail dargelegt. Es wird eine Kalibrierung beschrieben, die eine Bestimmung der Temperaturen und Umwandlungsenthalpien ohne Verwendung von inneren Standards gestattet. Aus Messungen der Schmelzenthalpien von Ga, In, Sn und Bi entlang der jeweiligen Schmelzdruckkurve und einer einzelnen Messung der Schmelzenthalpie von Pb wurde ein Kalibrierfeld bestimmt, das die Kalibrierwerte als Funktion von Druck und Temperatur im gesamten oben genannten Bereich wiedergibt. Das Kalibrierfeld kann, wenn die DSC Meßpfännchen als Wärmeaustauscher betrachtet werden, aus Transportdaten des als Druckmedium verwendeten Silikonöls berechnet werden, soweit wie Daten verfügbar sind. Die Absolutkalibrierung wurde erst nach der Entwicklung hermetisch dichter Meßzellen möglich, die den Druck hysteresefrei übertragen und einen reproduzierbaren Wärmekontakt zum Meßpfännchen gewährleisten. Die gemessenen Temperaturen lassen sich auf ± o,6 K genau angegeben, die Umwandlungsenthalpien, abhängig von der Schärfe des Phasenübergangs, auf ± 1 bis 5 %. Die Einwaage in den Meßzellen beträgt etwa 2o mg.

Mit dem Kalorimeter wurde das Phasenverhalten von Diamantan, das eine plastische Phase zeigt, und von Polyethylen untersucht. Die Phasenübergangsenthalpien der fest-fest Umwandlungen in Diamantan zeigen nur eine geringe Abhängigkeit vom Druck, die Schmelzenthalpie dagegen sinkt bei einem Druck von nur 5oo bar auf 56 % ihres Normaldruckwertes ab. Bei Polyethylen konnte die erstmals von Bassett beschriebene Hochdruckphase bestätigt werden. Der Tripelpunkt zwischen den beiden festen Phasen und der Schmelze

liegt bei 345o bar und 492,7 K.* Die Umwandlungsenthalpie der Phasenübergänge in Polyethylen nimmt bis 6ooo bar um 16 % gegenüber Normaldruck zu. Die Phasenumwandlungsdaten der beiden Substanzen sind in den Tabellen 16 und 21 zusammengestellt.

Mit den unter hohen Drücken erhaltenen Werten der Phasenumwandlungsentropien und -volumina werden nach einem in Kap. 5.4.1. beschriebenen Verfahren die Konfigurationsentropien bei den untersuchten Phasenübergängen bestimmt. Testsubstanz für das Verfahren war Cyclohexan. Aus pVT Daten dieser Substanz lassen sich unabhängig von der zu prüfenden Methode Werte für die Konfigurationsentropie berechnen, die mit den nach dem beschriebenen Verfahren erhaltenen Werten übereinstimmen.

Aus den Konfigurationsentropien für Diamantan lassen sich, mit Hilfe einiger Literaturdaten aus NMR-, IR-, Ramanmessungen sowie Neutronen- und Röntgenstreuexperimenten, die Bewegungsmöglichkeiten des Diamantanmoleküls in den verschiedenen festen Phasen weitgehend beschreiben.

Die Bestimmung der Konfigurationsentropie der Phasenumwandlungen in n-Alkanen und Polyethylen führt zu einfachen Formeln zur Berechnung dieser Größe in Abhängigkeit von der Kettenlänge der Moleküle. Die Ergebnisse erlauben unter anderem eine Stützung des Modells der frei rotierenden Kette in Alkanschmelzen.

* Das Polyethylen ist auf S.81 näher charakterisiert.

1. Einleitung

Eigenschaften plastischer Kristalle

Kristalline Festkörper lassen sich beschreiben, wenn man für deren Bausteine zwei Typen von Ordnungen annimmt, die Positionsordnung, die die geometrische Anordnung der Molekülschwerpunkte im Kristallgitter beschreibt, und die Orientierungsordnung, die die Ausrichtung der Molekülachsen der auf den Gitterplätzen sitzenden Moleküle zueinander angibt.

Verliert der Festkörper bei Erwärmung sowohl die Positionsordnung als auch die Orientierungsordnung bei der gleichen Temperatur, der Schmelztemperatur, liegt ein "einfacher" Kristall vor. Bleibt die Orientierungsordnung der Moleküle nach dem Schmelzen erhalten, treten flüssig-kristalline Phasen auf. Geht die Orientierungsordnung der Gitterbausteine vor dem Erreichen der Schmelztemperatur verloren, entstehen plastische Phasen. Globuläre Moleküle können plastische Kristalle bilden, lange, starre Moleküle flüssig-kristalline Phasen. Der Verlust der Orientierungsordnung führt zu einer fest-fest Umwandlung, die mit einem deutlichen Enthalpieeffekt verbunden ist. In den dann vorliegenden plastischen Phasen zeigen die Moleküle oder Molekülteile mehr oder weniger freie Drehbarkeit auf ihren Gitterplätzen. Man spricht deshalb auch von Rotatorphasen. Das Phänomen der freien Drehbarkeit, des hochfrequenten Wechsels zwischen Orientierungen gleicher oder ähnlicher Energie, ist sowohl bei globulären plastischen Kristallen wie auch bei Alkanen und in Polymeren anzutreffen. Die Beweglichkeit der Moleküle kann mit Methoden wie NMR, Messungen des orientierungsabhängigen Teils der Dielektrizitätskonstanten, durch IR Untersuchungen und mit Röntgen- und Neutronenstreuexperimenten untersucht werden (72-74, 113-115). Die Rotation der Moleküle in den plastischen Phasen äußert

sich außerdem in einer Zunahme der Wärmekapazität Cp beim Übergang zur weniger geordneten Phase. In Alkanen ist die Wärmekapazität der Rotatorphase sogar höher als die der flüssigen Phase (1o,76).

Der Mechanismus der Phasenumwandlungen in plastischen Kristallen ist nicht zweifelsfrei geklärt. Die Auswertung unter Druck erhaltener kalorimetrischer Daten kann Hinweise zum Verständnis der Umwandlungsmechanismen liefern.

Probleme der Hochdruckkalorimetrie

Ein kurzer Blick über die verschiedenen Methoden zur direkten Bestimmung kalorischer Größen bei höheren Drücken ist bei Arntz (1) gegeben. Lorier-Susse (2) gibt eine Zusammenstellung über die verschiedenen Methoden zur Messung der Wärmekapazität bei hohen Drücken. Eine recht vielversprechende Methode ist die AC-Kalorimetrie (3). Sie wurde z.B. für Cp-Messungen der λ-Umwandlung in NH_4Cl (4) und eines nematisch → smektisch A Übergangs (5) bis etwa 15oo bar angewendet. Die AC-Kalorimetrie ist vor allem für Untersuchungen von Phasenübergängen 2. und höherer Ordnung geeignet. Es gibt zwei Methoden, die für die Untersuchung von Phasenübergängen erster Ordnung besser geeignet sind als die Messungen der Wärmekapazität, zum einen die Differentialthermoanalyse DTA und zum anderen die Differential Scanning Calorimetry DSC.

Bei der DTA werden die Probe und eine Referenz gemeinsam von der Umgebung aufgeheizt. Bei einem endothermen Effekt bleibt die Temperatur der Probe zurück, das Meßsignal ist die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz. Ein verstärkter Wärmefluß von der Umgebung zur Probe gleicht die Differenz schließlich wieder aus. Die Größe des Meßsignals, der Temperaturdifferenz, hängt nun davon ab, wie schnell der Wärmetransport von der Umgebung zur Probe

erfolgt. Änderungen der Wärmeleitfähigkeit, der Viskosität und der Dichte des umgebenden Druckmediums, sowie Veränderungen der Geometrie am Meßort haben einen drastischen Einfluß auf die Größe des Meßwerts. Der Kalibrierfaktor zeigt bei der DTA deshalb eine starke Druck- und Temperaturabhängigkeit, weil die genannten Größen sich mit den Meßbedingungen verändern. Bei großem Kalibrieraufwand erlaubt jedoch auch die Hochdruck-DTA quantitative Aussagen (6,7).

Die DSC-Technik ist für quantitative Messungen weitaus besser geeignet als die DTA.

Bei der idealisierten DSC werden Probe und Referenz synchron durch getrennte Heizelemente geheizt. Ein Regelkreis vergleicht die Probentemperatur mit einer Programmtemperatur und ermittelt die erforderliche Heizleistung. Thermische Effekte in der Probe werden durch einen zweiten Regelkreis kompensiert. Der Kreis ermittelt die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz. Ist sie ungleich null, liefert der Regler einen Zusatzstrom zur Probe oder zur Referenz, um die Temperaturdifferenz auf null zu halten. Die Meßgröße ist die Zusatzheizleistung. Diese idealisierte DSC ist danach sehr gut geeignet, unter Hochdruckbedingungen Enthalpieänderungen quantitativ zu bestimmen, solange die Temperaturabweichung der Probe von der Programmtemperatur auch während der Umwandlung gleich null ist, d.h. zur Kompensierung des Effekts als einzige Energiequelle die elektrische Zusatzheizung des zweiten Regelkreises auftritt.

Eine solche ideale DSC gibt es nicht. Die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz ist selten exakt null,und während einer Umwandlung in der Probe verändert sich diese Temperaturdifferenz. Die Energie zur Kompensierung eines thermischen Effekts wird dann aufgrund der auch bei DSC sich aufbauenden Temperaturdifferenz zur

Umgebung nicht nur von der Zusatzheizung geliefert. Solange der thermische Effekt andauert, findet zusätzlich ein Energieaustausch mit dem umgebenden Druckmedium statt. Der Umgebungseinfluß bei einer realen Hochdruck DSC erfordert deshalb einige Kalibrierungen, doch sind die Korrekturen weit weniger gravierend als bei der DTA. Für quantitative Messungen ist die reale DSC immer der DTA vorzuziehen.

Kamphausen zeigte (8-1o), daß mit DSC Phasenumwandlungsenthalpien unter hohen Drücken quantitativ bestimmt werden können. Neben Untersuchungen an n-Alkanen (9,1o) wurden die Phasenübergänge flüssiger Kristalle untersucht (11,12). Die Betriebsbedingungen des dabei benutzten Kalorimeters lagen bei Drücken zwischen 1 und 25oo bar und Temperaturen von 25o bis 45o K. Arntz konstruierte ein DSC Hochdruckkalorimeter für den Tieftemperaturbereich von 1oo bis 3oo K bei Drücken bis zu 3ooo bar (1,13). Mit diesem Kalorimeter wurden Phasenumwandlungsenthalpien von plastischen Kristallen (1,14,15) sowie der λ-Umwandlung in NH_4Cl und ND_4Cl bestimmt (16).

Um diese Messungen bei höheren Drücken und Temperaturen fortzusetzen, neue Anwendungsmöglichkeiten zu erschließen sowie geänderte Konzepte einzubringen, wurde die Entwicklung eines neuen Hochdruckkalorimeters erforderlich. Dabei sollte auf die Aufheizung der Meßköpfe durch den DSC-Regler verzichtet werden; stattdessen sollten die Proben zusammen mit der gesamten Apparatur programmiert geheizt werden, um eine möglichst geringe Temperaturdifferenz zwischen den Meßpfännchen und der Umgebung zu erzielen. Die Verwendung innerer Standards bei der Enthalpie- und Temperaturkalibrierung (8,13) sollte umgangen werden.

2. Apparatur

2.1. Blockdiagramm

Abbildung 1 zeigt den schematischen Aufbau des Hochdruck-kalorimeters. Das Kernstück der Anlage bilden zwei Autoklaven, in die umgebaute DSC-2 Meßköpfe für die Probe s und die Referenz r eingebaut sind. Diese Meßköpfe werden von einem Perkin Elmer DSC-1B Regler (L) kontrolliert. Die Autoklaven sind in einen Temperiermantel (G) eingepaßt. Ein Temperaturprogrammgeber (I) und ein Regler (H) sorgen für die Heizung des Mantels. Die Kühlung geschieht mit einem Ölkühler (K). Der Druck wird mit einer Handpumpe (A) erzeugt, mit dem Manometer (D) gemessen und über die Druckmeßdose (E) und den Verstärker (F) aufgezeichnet. Als druckübertragendes Medium wird Silikonöl, Reservoir (B) und (C), benutzt. Zur Reduzierung der Druckänderungen während des Meßbetriebs dient das Puffervolumen (J). Die erhaltenen Meßsignale werden auf dem Schreiber (M) registriert.

Eine Darstellung der Gesamtanlage zeigt Abbildung 2.

2.2. Autoklav

Zentraler Teil des Kalorimeters sind zwei identische Autoklaven, in die die Meßköpfe eingebaut sind. Es wurden zwei Autoklaven gebaut, weil die erforderliche geometrisch gleiche Umgebung für die Probe und die Referenz sich am besten in zwei getrennten Zylindern verwirklichen läßt. Um beide Probenhalter nebeneinander in einen Autoklaven einzubauen, müßte der Durchmesser des Druckbehälters sehr groß werden. Eine Anordnung von Probe und Referenz übereinander ist nicht sinnvoll. Durch Konvektion wird sich ein Temperaturgradient zwischen den Probenhaltern aufbauen, der sich durch die Abhängigkeit der Wärmetransportdaten von Druck und Temperatur mit den Meßbedingungen ständig verändern würde.

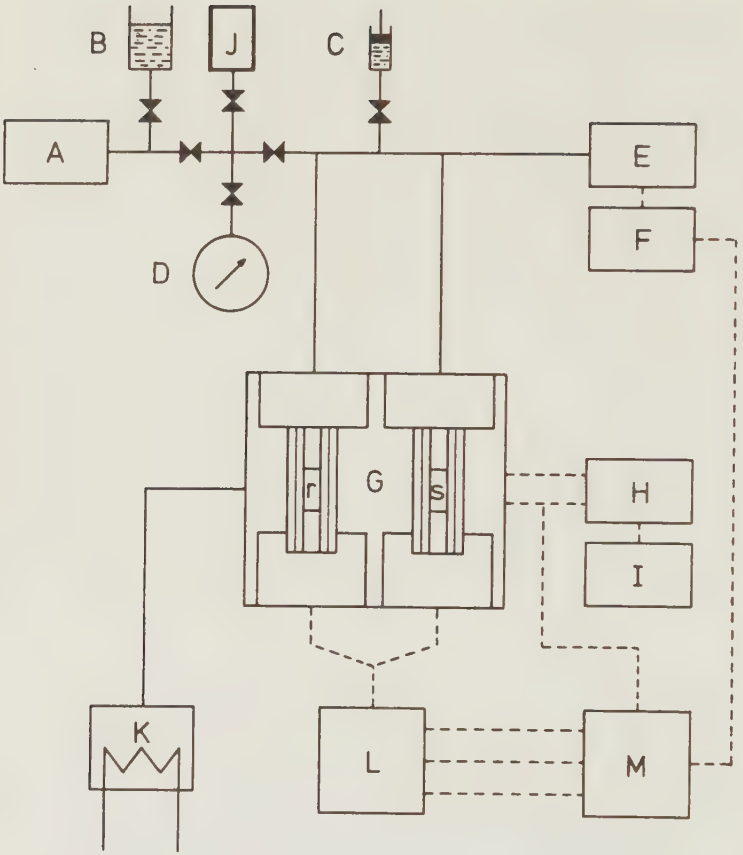

Abb. 1 Blockdiagramm

A - Handpumpe, B - Silikonölvorrat, C - Ölspritze,
D - Manometer, E - Druckmeßdose, F - Verstärker,
G - Temperiermantel, H - Temperaturregler, I - Temperatur-
programmgeber, J - Puffervolumen, K - Ölkühler,
L - DSC-1B Regler, M - Schreiber

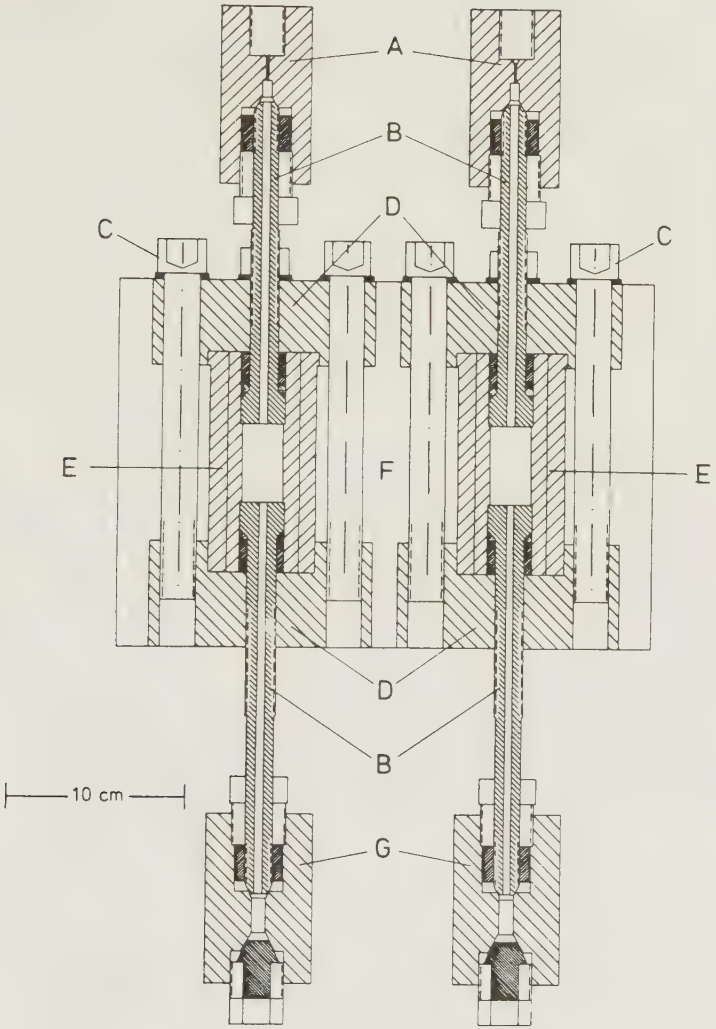

Abb. 2 Gesamtapparatur

A - Druckanschluß, B - Stempel, C - Befestigungsschrauben,
D - Flansche, E - Autoklaven, F - Temperiermantel,
G - Durchführungsverschraubung

2.2.1. Berechnungsgrundlagen

Bei der Berechnung der Autoklaven waren folgende Bedingungen gegeben:

a) Innendurchmesser so, daß die DSC-Meßköpfe gut hineinpassen
b) Maximaldruck 7ooo bar
c) maximale Temperatur 7oo K
d) keine plastische Verformung an der Innenfaser des Zylinders

Für einen Betriebsdruck bis 7ooo bar reicht ein einfacher dickwandiger Hohlzylinder nicht aus, die Bedingung d) zu erfüllen. Als Druckbehälter müssen deshalb geschrumpfte Zylinder eingesetzt werden.

In der Literatur werden die tatsächlichen Spannungen an einem geschrumpften Zylinder nur unübersichtlich oder nicht vollständig behandelt. Darum soll zunächst auf eine einfache Berechnungsgrundlage für Zweilagenzylinder eingegangen werden. Die allgemeine Festigkeitslehre sowie die Darstellung der verschiedenen Berechnungshypothesen entnehme man der Literatur (17-21,58).

Die Belastungen in einem unter Druck stehenden Zylinder lassen sich in drei Hauptspannungen zerlegen. Senkrecht zur Wand wirkt eine radiale Kraft, die den Zylinder wegzudrücken versucht, tangential zur Wandfläche tritt eine Belastung auf, weil die Druckkräfte versuchen, den Wandumfang zu vergrößern. Ist der Zylinder in einer Weise verschlossen, daß die Kräfte, die auf die Verschlußdeckel wirken, sich auf die Querschnittsfläche des Zylinders übertragen können, zum Beispiel bei einem angeschweißten Boden oder einer Verschraubung mit der Wand, so tritt zusätzlich eine axiale Belastung des Materials ein, die den Zylinder länger zu ziehen versucht. Wendet man die Beziehungen für den achsensymmetrischen Spannungszustand auf ein kreiszylindrisches Rohr an, erhält man für die

drei Hauptspannungen σ_r(radial), σ_t(tangential) als Funktion des Abstands r von der Achse und für σ_{ax}(axial) die folgenden Beziehungen (21)S.164

$$(2.1) \qquad \sigma_r(r) = \frac{1}{K^2 - 1} \left[p_i - p_a K^2 - (p_i - p_a) \frac{r_a^2}{r^2} \right]$$

$$(2.2) \qquad \sigma_t(r) = \frac{1}{K^2 - 1} \left[p_i - p_a K^2 + (p_i - p_a) \frac{r_a^2}{r^2} \right]$$

$$(2.3) \qquad \sigma_{ax} = p_i \frac{1}{K^2 - 1} - p_a \frac{K^2}{K^2 - 1}$$

Darin bedeuten

p_i = Innendruck $\qquad$ p_a = Außendruck
r_i = Innenradius $\qquad$ r_a = Außenradius
$K = r_a / r_i$ Radienverhältnis des Zylinders
Bei Druckbelastung sind p_i und p_a immer positiv einzusetzen.

Es gibt mehrere theoretische Ansätze, die drei Hauptspannungen zu einer Vergleichspannung σ_V zu kombinieren, die mit der aus Zugversuchen erhaltenen Spannung $\sigma_{0,2}$ des betreffenden Autoklavenmaterials verglichen werden kann. R.van Mises fand aufgrund mathematischer Überlegungen folgende Fließbedingung (21)S.363

$$(2.4) \qquad 2\,\sigma_V^2 = (\sigma_t - \sigma_{ax})^2 + (\sigma_{ax} - \sigma_r)^2 + (\sigma_r - \sigma_t)^2$$

Für dickwandige Hohlzylinder liefert diese v.Mises-Hypothese die beste Voraussage für den Fließbeginn. Die Fließbedingung lautet $\sigma_V = \sigma_{0,2}$. Physikalisch bedeutet die v.Mises-Hypothese, daß Fließen dann einsetzt, wenn die Gestaltänderungsarbeit des Zylinders einen kritischen Wert erreicht (21)S.377.

In einem unter Druck stehenden Rohr ist die Innenwand die am stärksten belastete Stelle. Für $r = r_i$ und $p_a = 0$ wird aus Gl.(2.1-3)

$$(2.5) \qquad \sigma_r(r_i) = \sigma_{r_i} = - p_i$$

$$(2.6) \qquad \sigma_t(r_i) = \sigma_{t_i} = p_i \frac{K^2 + 1}{K^2 - 1}$$

$$(2.7) \qquad \sigma_{ax} \neq f(r) = p_i \frac{1}{K^2 - 1}$$

σ_{ax} ist bei dickwandigen Rohren deutlich kleiner als σ_r und σ_t und die Terme mit σ_{ax} in Gl.(2.4) heben sich nahezu auf. Wird das Druckrohr durch Stempel in einer Weise verschlossen, daß die axialen Kräfte auf nicht am Autoklaven befestigte Schrauben übertragen werden können, so ist $\sigma_{ax} = 0$. Aus Gl.(2.4) wird dann vereinfacht für die Vergleichsspannung an der Innenfaser σ_{V_i}

$$(2.8) \qquad \sigma_V(r_i) = \sigma_{V_i} = (\sigma_{t_i}^2 + \sigma_{r_i}^2 - \sigma_{t_i} \sigma_{r_i})^{1/2}$$

Sind $|\sigma_t|$ und $|\sigma_r|$ etwa gleich groß, gilt als 1.Näherung

$$|\sigma_{t_i} \sigma_{r_i}| \simeq \frac{\sigma_{t_i}^2 + \sigma_{r_i}^2}{2}$$

und wenn $\sigma_t > 0$ und $\sigma_r < 0$ wird daraus

$$\sigma_{V_i} \simeq (3|\sigma_{t_i} \sigma_{r_i}|)^{1/2}$$

Für gleich große Zahlen ist $\sqrt{xx} = (x + x)/2$, also gilt für ähnlich große Zahlen als 2.Näherung $\sqrt{xy} = (x + y)/2$. Die Ungenauigkeiten der 1. und 2.Näherung heben sich zum Teil auf. Man erhält die bekannte Form der v.Mises Gleichung

(2.9) $\sigma_{V_i} = \frac{\sqrt{3}}{2} (\sigma_t - \sigma_r) = 0{,}87 (\sigma_t - \sigma_r)$

Lehrbücher (21) leiten diese Formel ohne Näherungen ab, betrachten aber dafür den in der Praxis nicht vorkommenden Fall $\sigma_r = - \sigma_t$ und $\sigma_{ax} = 0$. Mit Gl.(2.5) und (2.6) wird aus Gl.(2.9)

(2.1o) $\sigma_{V_i} = 0{,}87\ p_i \left(\frac{K^2 + 1}{K^2 - 1} + 1 \right)$

Für den Maximaldruck eines nur von Innendruck belasteten Autoklaven ergibt sich mit $\sigma_{V_i} = \sigma_{0.2}$

(2.1oa) $p_{i_{max}} = \frac{\sigma_{0,2}}{\sqrt{3}} \left(\frac{K^2 - 1}{K^2} \right)$

Bei Schrumpfautoklaven liefern die Lehrbücher (17,18) statt einer Formel für die Vergleichsspannung nur die Angabe der maximalen Tangentialhauptspannung. Dies entspricht einer Berechnung der Beanspruchung nach Lamé, was aber nur für einfachwandige Rohre zulässig ist. Eine Berechnung nach der etwas wirklichkeitsnäheren Hencky-Formel ist in der Literatur angegeben [19]. Im folgenden wird versucht, die für einfache Hohlzylinder geltende v.Mises-Hypothese auf geschrumpfte Zylinder zu übertragen.

Beim Schrumpfen übt der äußere Zylinder einen Aufdruck auf den inneren Zylinder aus und entlastet somit die dem Innendruck ausgesetzte Innenfaser des Innenrohres. Die Innenseite des Außenrohres wird damit nicht belastet, als es bei gleichem Abstand von der Achse ein einfacher Autoklavenzylinder wäre. Die Innenfaser des Außenrohres wird zur zweiten kritischen Stelle. Aus der Tl. (2.1) und (2.2) folgt für die Entlastung der Innenfaser z. infolge des Schrumpfdrucks p_F

$$(2.11) \qquad \sigma_{t_i} = - 2 \frac{K_i^2}{K_i^2 - 1} \, p_F$$

$$(2.12) \qquad \sigma_{r_i} = 0$$

Es bedeuten r_c = Radius der Schrumpfstelle
p_F = Fugendruck oder Schrumpfdruck
$K_i = r_c/r_i$ und $K_a = r_a/r_c$

Die Gesamtbelastung an der Innenfaser durch Innendruck und Schrumpfdruck ergibt sich aus der Addition von Gl.(2.5) und (2.12) bzw. Gl.(2.6) und Gl.(2.11)

$$(2.13) \qquad \sigma_{t_i} = p_i \left(\frac{K^2 + 1}{K^2 - 1} \right) - 2 \, p_F \frac{K_i^2}{K_i^2 - 1}$$

$$(2.14) \qquad \sigma_{r_i} = - p_i$$

Die Überlagerung der Tangential- und der Radialspannung nach Gl.(2.9) ergibt die Vergleichsspannung an der Innenfaser des geschrumpften Zylinders

$$(2.15) \qquad \sigma_{V_i} = 0{,}87 \left\{ p_i \frac{2 K^2}{K^2 - 1} - p_F \frac{2 K_i^2}{K_i^2 - 1} \right\}$$

Ein Zylinder ist dann optimal geschrumpft, wenn sowohl die Vergleichsspannung am Innenrohr σ_{V_i} als auch die Vergleichsspannung am Außenrohr σ_{V_c} den Wert $\sigma_{0,2}$ des Autoklavenmaterials erreichen. Die Belastung des Außenrohres durch den Schrumpfdruck ergibt sich nach Gl.(2.1) und Gl.(2.2) zu

$$(2.16) \qquad \sigma_{r_c} = - p_F$$

$$(2.17) \qquad \sigma_{t_c} = p_F \frac{K_a^2 + 1}{K_a^2 - 1}$$

Die Belastung der Wand des Außenrohres durch den Innendruck an der Stelle r_c ergibt sich zu

$$(2.18) \qquad \sigma_{r_c} = - p_i \frac{K_a^2 - 1}{K^2 - 1}$$

$$(2.19) \qquad \sigma_{t_c} = p_i \frac{K_a^2 + 1}{K^2 - 1}$$

Die Gesamtbelastung durch Innendruck und Schrumpfdruck an der Stelle r_c erhält man durch Addition von Gl.(2.16) und (2.18) bzw. Gl.(2.17) und (2.19)

$$(2.20) \qquad \sigma_{t_c} = p_i \frac{K_a^2 + 1}{K^2 - 1} + p_F \frac{K_a^2 + 1}{K_a^2 - 1}$$

$$(2.21) \qquad \sigma_{r_c} = - p_i \frac{K_a^2 - 1}{K^2 - 1} - p_F$$

Überlagerung der Spannungen nach Gl(2.9) ergibt schließlich

$$(2.22) \qquad \sigma_{V_c} = 0{,}87 \left\{ p_i \frac{2 K_a^2}{K^2 - 1} + p_F \frac{2 K_a^2}{K_a^2 - 1} \right\}$$

Nach (20) S.423 gilt der folgende Ansatz zur Optimierung der Spannungsverteilung im Schrumpfautoklaven

$$(2.23) \qquad K_i = K_a = \sqrt{K}$$

Setzt man Gl.(2.23) in Gl.(2.15) und (2.22) ein, erhält man nach einigen Umstellungen die Beziehung

$$(2.24) \qquad \frac{p_F}{p_i} = \frac{1}{2} \frac{K - 1}{K + 1}$$

Setzt man die Beziehung (2.24) in Gl.(2.15) ein, ergibt

sich mit $\sigma_{V_i} = \sigma_{o,2}$ das optimale Gesamtradienverhältnis K nach der Beziehung

$$(2.25) \qquad \frac{1}{K} = 1 - 0.87 \frac{\sigma_i}{\sigma_{o,2_i}}$$

Die Autoklaven, die Flansche und die Stempel wurden aus der Nickellegierung Inconel 718 (L1) hergestellt. Eine Zusammenstellung der Daten des Materials ist im Anhang 1 gegeben.

Die Konstruktionsbedingungen des Autoklaven lauten

$T = 700\ K \qquad p_i = 7000\ bar \qquad r_i = 12{,}5\ mm$

Nach Gl.(2.25) erhält man mit den Daten des Anhangs 1

$K = 2{,}84$ für die Mindestfestigkeitswerte

$K = 2{,}27$ für die tatsächlichen Festigkeitswerte

des Autoklavenmaterials. Für die Mindestwerte erhält man nach Gl.(2.23)

$r_i = 12{,}5\ mm$

$r_a = 35{,}5\ mm$

$r_c = 21{,}1\ mm$

Der erforderliche Schrumpfdruck berechnet sich aus der Gl.(2.24) zu

$p_F = 1680\ bar$

Es muß noch das Übermaß δ des Innenzylinders an der Stelle r_c berechnet werden, das benötigt wird, den erforderlichen Schrumpfdruck zu erzeugen. Nach (17) S.126 ist

$$(2.26) \qquad \delta = \frac{p_F \cdot r_c}{E} \left(\frac{K_a^2 + 1}{K_a^2 - 1} + \frac{K_i^2 + 1}{K_i^2 - 1} \right)$$

$\delta = 0{,}074\ mm$

Die Innenwand des Außenrohres und die Außenwand des Innenrohres sollten nicht geschliffen und poliert werden. Eine

Oberflächenrauhigkeit von 3-4 µm muß bleiben, um den Kristallgefügen die Möglichkeit zu geben, unter Einwirkung des Schrumpfdrucks ineinander zu verzahnen. Ein zusätzliches Übermaß von 3-4 µm ist für δ einzurechnen.
Die benötigte Mindestübertemperatur des Außenrohres, um es über das eigentlich zu große Innenrohr schieben zu können, berechnet sich nach

$$\Delta T = \frac{\delta}{r_c \, \alpha} = 270 \text{ K}$$

Die ursprüngliche Autoklavenberechnung wurde nach den einfachen aber falschen Annahmen der Literatur (17) S.130 und (18) S.251 gemacht. Danach ergibt sich für die oben genannten Konstruktionsbedingungen bei Annahme der Mindestfestigkeitswerte ein Gesamtradienverhältnis K von

$$K = 2{,}42$$

und daraus mit Gl.(2.23)

$$r_i = 12{,}5 \text{ mm}$$
$$r_a = 30{,}3 \text{ mm}$$
$$r_c = 19{,}4 \text{ mm}$$

Zur Vereinfachung der Konstruktion wurden die Radienwerte geändert auf

$$r_i = 12{,}5 \text{ mm}$$
$$r_a = 30{,}0 \text{ mm}$$
$$r_c = 20{,}0 \text{ mm}$$

Ferner ergab sich nach Literatur (17) und (18), daß ein Schrumpfdruck von $p_F = 1000$ bar bei einem Übermaß von $\delta = 0{,}050$ mm ausreicht. Die Spannungen an dem so gebauten Autoklaven müssen daher nachgerechnet werden, wobei die tatsächlichen Festigkeitswerte (Anhang 1) als Vergleich dienen. Für einen Innendruck von 7000 bar ergibt sich an den Innenfasern nach Gl.(2.15) und (2.22) mit $p_F = 1000$ bar

$$p_i = 7000 \text{ bar} \qquad \sigma_{V_i} = 1190 \text{ N mm}^{-2}$$
$$\sigma_{V_c} = 1020 \text{ N mm}^{-2}$$

Das Außenrohr ist nicht gefährdet, doch am Innenrohr wird bei einem Druck von 7ooo bar schon bei Raumtemperatur die Belastungsgrenze erreicht. Beschränkt man den maximalen Druck auf 6ooo bar erhält man

$$p_i = 6ooo \text{ bar} \qquad \sigma_{V_i} = 1o2o \text{ N mm}^{-2}$$

Dieser Wert entspricht $\sigma_{o,2}$ bei etwa 7oo K.
Die Richtigkeit der oben dargelegten Berechnung wurde durch Abdrückversuche bestätigt. Während bei 65oo bar keine Veränderung an der Innenfaser auftrat, ergab sich nach 24stündiger Belastung unter 7ooo bar bei Raumtemperatur eine Aufweitung des Innendurchmessers d_i von

$$d_i = 23,o5 \text{ mm} \quad \text{auf} \quad d_i = 23.17 \text{ mm}$$

was einer bleibenden Verformung von o,5 % entspricht. Die Fließgrenze des Materials wird erreicht. Daraus folgt für den Autoklaven

maximaler Betriebsdruck: 6ooo bar
maximale Temperatur : 65o K

Auf eine Berechnung von Temperaturspannungen kann verzichtet werden. Zwischen dem Temperiermantel und dem Autoklaven treten während des Meßbetriebs nur Temperaturdifferenzen von wenigen Grad auf.

Abschließend soll der Berstdruck p_b des Autoklaven berechnet werden. Nach v. Mises gilt

$$(2.27) \qquad p_b = \frac{2}{\sqrt{3}} \sigma_{o,2} \ln K \left(2 - \frac{\sigma_{o,2}}{\sigma_b}\right)$$

p_b(3oo K) = 14,o kbar
p_b(7oo K) = 12,9 kbar

Die Stabilisierung durch Schrumpfung ist hier nicht eingerechnet. Zur Belastbarkeit des Autoklaven siehe auch Kapitel 2.2.3.

Einer der beiden Autoklaven ist in Abbildung 3 dargestellt.

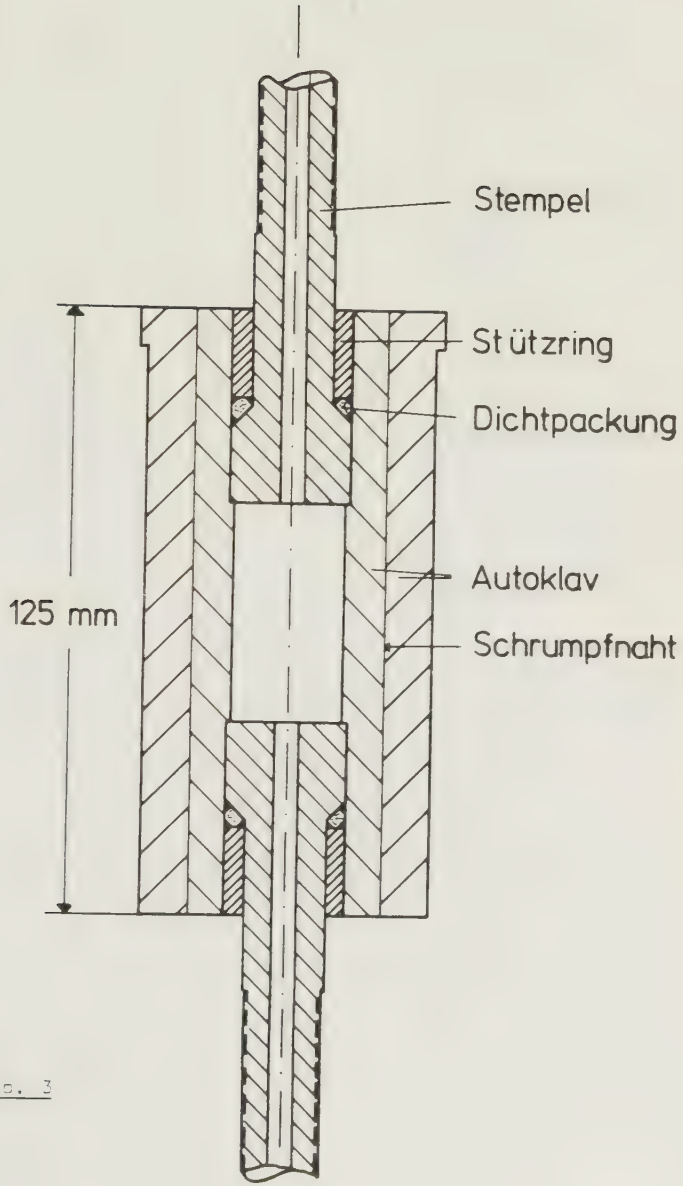
Stempel
Stützring
Dichtpackung
Autoklav
Schrumpfnaht
125 mm

Abb. 3

2.2.2. Schrauben und Flansche

Die Autoklaven sind durch Bridgmanstempel verschlossen, und die Stempel werden von Flanschen gehalten. Die Stempel können nicht einfach durch eine axiale Schraube gehalten werden, wie bei Arntz (1), auch können die Schrauben des Flansches nicht in das Autoklavenmaterial geschraubt werden, wie bei Kamphausen (1o), weil in beiden Fällen die Schrumpfnaht verletzt würde.
Die Schrauben werden am Autoklaven in der Art vorbeigeführt, daß der obere und der untere Flansch gegeneinander verschraubt werden. Bei der Berechnung der Schrauben muß deshalb berücksichtigt werden, daß die auf zwei Flanschen lastenden Kräfte von einem Schraubensatz gehalten werden. Ein Innendruck von 7ooo bar ergibt bei einem Stempeldurchmesser von 25 mm eine Schraubenlast F_S von $6{,}9 \cdot 1o^5$ N. Die 8 Schrauben M 2o X 18o haben einen Kernquerschnitt von je 245 mm^2. Daraus ergibt sich eine axiale Belastung des Schraubenmaterials von

$$\sigma_{ax} = 35o \text{ N mm}^{-2}$$

Die Schrauben sind aus dem hochtemperaturbeständigen Stahl 1.4548 (praktisch identisch mit 1.454o) gefertigt (L2). Daten des Materials siehe Anhang 1. Mit den Daten des Stahls ergibt sich bei 67o K ein Sicherheitsfaktor S von

$$S = \frac{\sigma_{o,2}}{\sigma_{ax}} = 2{,}3$$

DIN 25o5 Seite 6 nennt für Vollschaftschrauben einen Sicherheitsbeiwert S von 1,6 bei Betriebstemperatur, empfiehlt jedoch für den Kerndurchmesser d_K von Schrauben kleiner als M 52 einen Konstruktionszuschlag c von 3 mm.

$$(2.28) \qquad d_K = \left(\frac{4}{\pi \cdot n} \frac{F_S}{\sigma_{o,2}} S \right)^{1/2} + c$$

Auch die DIN-Vorschrift Gl.(2.28) empfiehlt bei der gegebenen Festigkeit des Schraubenmaterials Schrauben M 2o.

Die Berechnung der Flansche erfolgt nach den für einen Gewindeflansch abgeleiteten Beziehungen, die auf einen hier benutzten losen Flansch übertragbar sind (17) S.185. Die Dicke h der Flansche berechnet sich nach

$$(2.29) \qquad h = \left(\frac{3\, F_S \quad (d_F - d_b)}{\pi\, \sigma_{o,2}\, (d_a - d_i - 2\, d_S)} \; S \right)^{1/2}$$

Für den Sicherheitsfaktor S wurde 2,2 angenommen nach (17) S.185. Die Bedeutung der einzelnen Durchmesser zeigt die Abbildung 4.

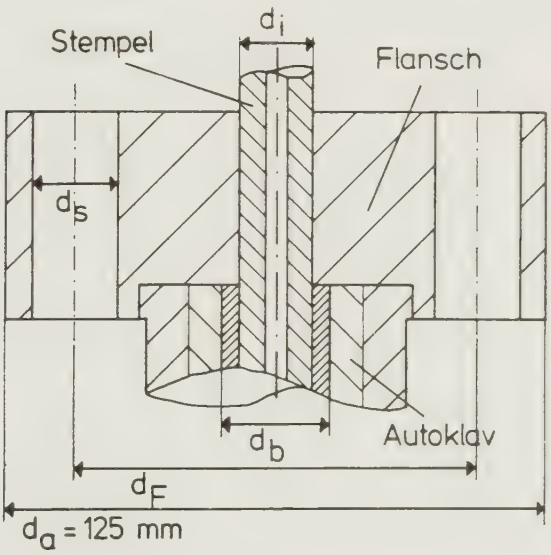

Abb. 4 Flanschberechnung

Für p = 7ooo bar und T = 7oo K ergibt sich eine Flanschhöhe h von

$$h = 38{,}6 \text{ mm}$$

Nach DIN 25o5 Seite 5 berechnet man einen losen Flansch (Bezeichnungen auf die vorhergehende Rechnung angepaßt) mit S = 1,5 nach

$$(2.3o) \qquad h = S \left(\frac{4 \; F_S \; (d_F - d_b)}{\pi \; (d_a - d_i - 2 \; d_S) \; \sigma_{o,2}} \right)^{1/2}$$

$$h = 45{,}1 \text{ mm}$$

Als ein einfaches Modell der Flanschberechnung kann die Physik der Balkenbiegung dienen (23) S.1o5. Für die Spannung σ gilt

$$(2.31) \qquad \sigma = \frac{F \; L}{2 \; \alpha \; d^2 \; b}$$

L = Länge des Lastarms
F = angreifende Kraft
α = geometrischer Faktor
d = Dicke des Balkens
b = Breite des Balkens

Beim Übertragen auf einen Flansch ergibt sich die Höhe h des Flansches nach folgender Beziehung

$$L \mathrel{\hat{=}} d_F - d_b \qquad d \mathrel{\hat{=}} h \qquad \alpha = 1/12$$

$$b \mathrel{\hat{=}} \pi \; (d_F + d_i)/2$$

$$(2.32) \qquad h = \left(\frac{3 \; F_S \; (d_F - d_b)}{\sigma_{o,2} \; (d_F + d_i)/2 \; \pi} \; S \right)^{1/2}$$

$$h = 43{,}o \text{ mm}$$

Die Ergebnisse nach den Gleichungen (2.29),(2.3o) und (2.32) sind ähnlich, wenn auch nicht übereinstimmend. Die Flansche wurden mit einer Höhe von 4o mm gebaut.

In die 8 Schraubenbohrungen der unteren Flansche sind Gewinde M 2o geschnitten worden. Die größte genormte Länge bei Schrauben M 2o beträgt nach DIN 912 18o mm. Die unteren Flansche wurden deshalb im Bereich der Gewinde 6o mm hoch gebaut, um so der Verschraubung noch eine ausreichende Zahl von Gewindegängen zu geben.

2.2.3. Stempel

Die Verschlußstempel der Autoklaven haben axiale Bohrungen von d = 4,5 mm für die elektrischen Leitungen zu den Meßköpfen und die Druckzuführung. An der Innenseite der Bohrungen sind die Stempel einer Belastung ausgesetzt, die zu plastischer Verformung führt. Die geringste Wandstärke liegt im Bereich des Druckringgewindes der Druckanschlußverschraubung, siehe Abbildung 2. Der Kerndurchmesser des dort verwendeten M 14 X 1,5 Gewindes beträgt 12,o mm. Damit ergibt sich für das Radienverhältnis an dieser Stelle

$$r_a/r_i = 2,7$$

Nach (17) S.1o7 muß man bei diesem Radienverhältnis, einem Druck von 7ooo bar, einer Temperatur von 7oo K und damit einer Belastung von $p_i/\sigma_{o,2} = o,64$ mit einem plastischen Bereich von 12 % der Wandstärke rechnen. Die Verformung ε ist dabei gleich dem 1,5fachen der Verformung bei Fließbeginn $\varepsilon_F = \varepsilon_{o,2}$.

$$\varepsilon = 1,5\ \varepsilon_{o,2} = 1,5\ \frac{1}{E}\ \sigma_{o,2} = \begin{matrix} 8,9 \cdot 1o^{-3} & (3oo\ K) \\ 9,3 \cdot 1o^{-3} & (7oo\ K) \end{matrix}$$

Nach dieser Berechnung sollte sich der Innendurchmesser der Bohrung von 4,5o mm auf 4,54 mm bzw. 4,55 mm vergrößern.

Die weitaus gefährdetste Stelle am Stempel liegt im Bereich der Bridgmandichtung. Durch das Dichtprinzip

mit nicht unterstützten Fläche, Abbildung 3, verstärkt sich der auf der Stempeloberfläche lastende Druck p_i auf 1,69 p_i im Bereich der Dichtpackung; der verstärkte Innendruck lastet als Außendruck auf dem Stempel. Die tatsächlichen Beanspruchungsverhältnisse am Stempel an dieser Stelle mit Innendruck p_i und einem Außendruck $p_a > p_i$ sind sehr unübersichtlich. Es läßt sich auch keine eindeutige Bedingung für das Abscheren des Stempels festlegen. Berechnet man σ_{V_i} nach Gl.(2.1),(2.2) und (2.8) mit $p_a = 1{,}69\ p_i$, ergibt sich schon bei einem Innendruck p_i von 5500 bar, daß σ_{V_i} den Wert der Bruchspannung σ_b bei Raumtemperatur erreicht, was offensichtlich nicht zutrifft. Bridgman gibt an (42) S.33, daß massive Stempel abscheren, wenn $p_a \approx \sigma_b$ ist. Danach müßten die Stempel mit p_i = 8500 bar abscheren. Nach Bridgman scheren aber die meisten Stempel schon bei geringeren Drücken ab, $p_a < \sigma_b$. Trotz aller Unsicherheiten ist zu erwarten, daß die Stempel bei Drücken deutlich unterhalb des Berstdrucks der Autoklaven abscheren werden.

Eine weitere hochbelastete Stelle stellt der Stützring dar. Der durch das Dichtungsprinzip verstärkte Innendruck muß voll vom Stützring getragen werden. Dieser Ring wurde deshalb aus dem sehr harten Stahl Ultrafort 303 gefertigt, Daten des Materials in Anhang 1.

2.3. Temperiermantel

Die beiden Autoklaven und die je zwei Flansche sind symmetrisch in einen Temperiermantel aus Aluminium eingepaßt. Eine Aufsicht des Mantels zeigt die Abbildung 5, die Höhe des Temperiermantels beträgt 205 mm. Außer den Bohrungen für die Autoklaven und die Flansche sind in den Mantel insgesamt 20 Bohrungen für das Kühlmedium und 10 Bohrungen für Heizpatronen eingebracht.

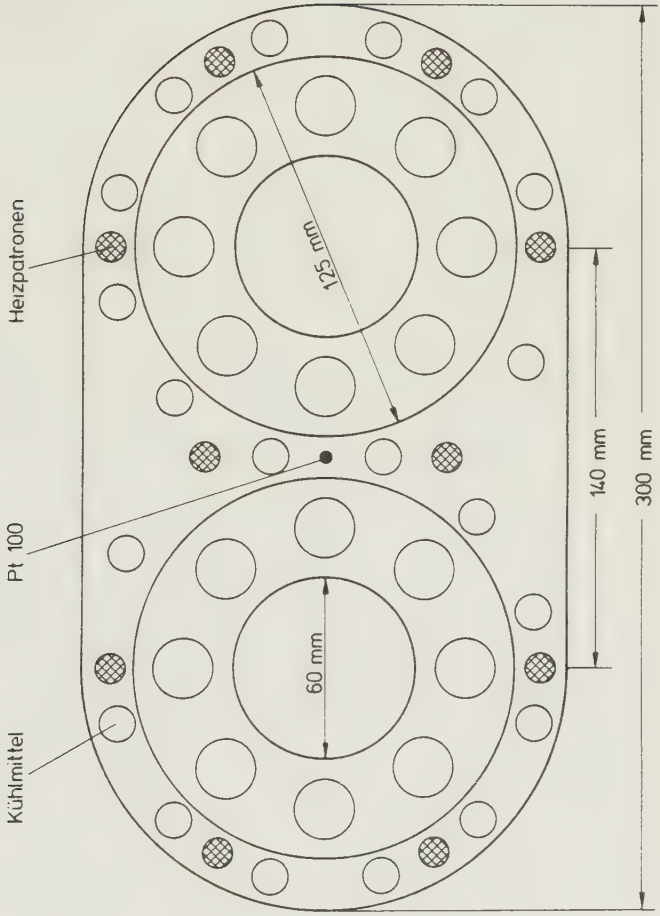

Abb. 5 Temperiermantel (Aufsicht)

2.3.1. Heizung

Die Gesamtwärmekapazität der Autoklaven, der Flansche und des Temperiermantels beträgt mit Cp ≃ 3 R etwa 25,6 kJ K^{-1}. Für eine maximale Aufheizrate von o,o83 K s^{-1} (5 K min^{-1}) benötigt man eine Heizleistung von mindestens 2,13 kW. Es treten jedoch Wärmeverluste durch Leitung über die Befestigungsschienen, durch Wärmestrahlung und durch Wärmeableitung der umgebenden Luft auf. Zur Verringerung der Wärmeverluste ist der Temperiermantel an seinen senkrechten Flächen isoliert. Als Dämmaterial dient Glaswolle, die in einen zylindrischen Stahlblechbehälter gepackt wurde. Der Isolationsmantel, der den Temperierblock umgibt, hat einen Durchmesser von 5oo mm und eine Höhe von 2o5 mm.
Bei allseitig isolierten Geräten muß man bei Betriebstemperaturen um 6oo K mit Wärmeverlusten von etwa 3o % rechnen, d.h. die Heizleistung muß auf mindestens 3,2 kW erhöht werden. 1o Heizpatronen zu je 4oo W wurden installiert (L3). Die Heizelemente sollen im Meßbetrieb die beiden Autoklaven mit den darin eingebauten Meßköpfen linear, mit jeweils einer exakt gleichen Rate aufheizen. Eventuelle Asymmetrien in der Temperieranordnung führen zum Aufbau einer ständig wachsenden Temperaturdifferenz zwischen dem Proben- und dem Referenzautoklaven. Solche Asymmetrien lassen sich durch eine entsprechend asymmetrische Heizung kompensieren. Dazu sind Regelwiderstände vor einige Heizpatronen geschaltet worden.
Die Energie für die Heizpatronen wird von einem Temperaturregler bestimmt. Der Regler erlaubt die Einstellung jeder Temperatur zwischen 273 und 773 K. Durch Koppelung mit einem Temperaturprogrammgeber lassen sich der Temperiermantel und die Autoklaven mit 1,7 bis 83,3 mK s^{-1} (o,1 bis 5 K min^{-1}) aufheizen. Die Heizrate kann in Schritten zu 1,7 mK s^{-1} (o,1 K min^{-1}) geändert werden, die Anfangs- und die Endtemperaturen des Programms in Intervallen zu 5 K.

Die Temperaturkontrolle erfolgt über ein Pt-1oo Widerstandsthermometer in der Mitte des Temperiermantels. Der Temperaturregler und der Temperaturprogrammgeber wurden von der Elektronikwerkstatt der Abteilung gebaut.

2.3.2. Kühlung

Auf die Bohrungen für das Kühlmedium wurden mit Ermeto-Anschlüssen Kupferbögen (d_i = 8 mm, l ≃ 1oo mm) so montiert, daß sich zwei getrennte Kühlschlangen ergeben, die an gegenüberliegenden Punkten des Mantels beginnen. So läßt sich eine möglichst symmetrische Abkühlung erreichen. Über Kupferrohre (d_i = 8 mm, Gesamtlänge 4 m, davon 2 m vor der Verzweigung zu den gegenüberliegenden Anschlüssen) ist das Kühlsystem an einen Umwälzthermostaten NB 22 (L4) angeschlossen. Als Kühlmedium wird das hochtemperaturbeständige Öl SCB 33o (L5) benutzt.

Im folgenden wird der mit dieser Kühlanordnung erreichbare Wärmeaustausch berechnet. Die Grundlagen der Rechnung sind in Literatur (24) S.353 f. dargestellt. Zur Bestimmung der Wärmeübergangszahl α benötigt man neben Stoffdaten wie Viskosität η, Wärmeleitfähigkeit λ, Wärmekapazität Cp und Dichte ρ die Strömungsgeschwindigkeit v des Kühlmediums in den Bohrungen.

$\eta\ \rho^{-1}$ / $m^2 s^{-1}$	(293 K)	= $34 \cdot 1o^{-6}$
	(373 K)	= $3,3 \cdot 1o^{-6}$
λ/ J $s^{-1} m^{-1} K^{-1}$		= $1,3 \cdot 1o^{-2}$
Cp/ J $kg^{-1} K^{-1}$		= $1,5 \cdot 1o^{3}$

Die Strömungswiderstände in den einzelnen Teilen des Kühlkreislaufs lassen sich nach Hagen-Poiseuille berechnen. Der maximale Druck der Umwälzpumpe muß bei der Berechnung um den hydrostatischen Druck der Kühlanordnung vermindert werden. Der Gesamtströmungswiderstand des Kühlsystems

läßt sich analog zu elektrischen Widerständen nach den Kirchhoff'schen Regeln berechnen.

Der Wärmefluß $\dot{Q}$ im Kühlmantel kann nach den folgenden vereinfachten Formeln berechnet werden:

(2.33) $\dot{Q} = \alpha \; A \; \Delta T$ (2.34) $\alpha = Nu \frac{\lambda}{d}$

(2.35) $Re = \frac{v \; d \; \rho}{\eta}$ (2.36) $Pr = \frac{\eta \; Cp}{\lambda}$

Im laminaren Bereich gilt näherungsweise

(2.37) $Nu = 0{,}15 \; Re^{0{,}33} \; Pr^{0{,}43}$

und damit wird aus Gl.(2.33)

(2.38) $\dot{Q} = 0{,}15 \; Re^{0{,}33} \; Pr^{0{,}43} \; \frac{\lambda}{d} \; A \; \Delta T$

Nu = Nusseltkennzahl, Re = Reynoldskennzahl
Pr = Prandtlkennzahl, d = Durchmesser der Bohrungen, A = Austauschfläche in den Bohrungen
ΔT = Temperaturdifferenz zwischen Wand und Öl

Mit steigendem Durchmesser der Bohrungen wächst die Austauschfläche, gleichzeitig sinkt aber die Strömungsgeschwindigkeit des Kühlmediums und damit die Reynoldszahl, gleichbleibende Förderleistung der Pumpe vorausgesetzt. Aus der Rechnung folgt, daß ein optimaler Wärmeaustausch bei einem Bohrungsdurchmesser von d = 8 mm erzielt wird. Aus Fertigungsgründen - passende Anschlüsse - wurden Bohrungen von d = 12 mm eingebracht. Der Wärmeaustausch sinkt dabei nur um 4 % unter den Optimalwert ab und beträgt 14 $J \; K^{-1} s^{-1}$.

Bei hohen Kalorimetertemperaturen, Temperaturdifferenz zwischen Temperierblock und Kühlöl etwa 2oo K, ergibt sich bei der gegebenen Wärmekapazität der Anlage eine Kühlrate

von o,1 K s^{-1} (6 K min^{-1}). Bei Kalorimetertemperaturen unterhalb von 4oo K geht die Rate auf o,o15 bis o,o3o K s^{-1} (1 bis 2 K min^{-1}) zurück. Zur Abführung der ausgetauschten Wärmemengen mußte in den Umwälzthermostaten eine zusätzliche Kühlschlange eingebaut werden. Sie soll bei einem Kühlwasserstrom von etwa 35 cm^3 s^{-1} in der Sekunde 2ooo J aufnehmen können. Eine Berechnung nach Gl.(2.34-36) und Werten aus (24) Bild 5.5 ergibt bei einer angenommenen Temperaturdifferenz zwischen Kühlwasser und Öl von 1o K, daß bei einem Innendurchmesser von 8 mm eine Kupferschlange von 2,5 m Länge benötigt wird, um die gewünschte Wärmemenge abzuführen.

2.4. Druckerzeugung und -messung

Der Druck wird mit einer Handspindelpumpe (L6) erzeugt. Der Maximaldruck der Pumpe liegt bei 1o kbar. Wahlweise kann eine ähnliche Pumpe der Firma Nova (L7) eingesetzt werden, Maximaldruck 7 kbar. Die Hochdruckkapillaren, Ventile und Übergangsstücke wurden von den Firmen Nova und HIP (L8) geliefert. Die Druckmessung erfolgt mit einem 7ooo bar Präzisionsmanometer (L9). Der maximale Fehler der Druckanzeige ist mit o,1 % vom Endwert angegeben. Eine Überprüfung des Manometers mit einer Druckwaage ergab im Bereich bis 35oo bar Abweichungen von nur etwa 3 bar. Während einer Messung ändert sich der Druck im Kalorimeter durch die Aufheizung des geschlossenen Systems. Um diesen Druckanstieg möglichst gering zu halten, wurde an das Kalorimeter ein Puffervolumen in Form einer Druckrohrspirale angeschlossen. Sie hat etwa das 2,5 fache Volumen des Kalorimeters und wird auf Raumtemperatur belassen. Zur Druckmessung und -registrierung wurde zusätzlich eine Dehnungsmeßstreifen-Druckmeßdose (L1o) eingebaut, Maximaldruck 1o ooo bar. Das elektrische Signal des Druckaufnehmers wird mit einem Analogrechenverstärker auf ein

Ausgangssignal von 1oo mV/kbar verstärkt und auf einem Vierkanalschreiber (L11) zusammen mit den übrigen Meßdaten registriert.
Der Analogverstärker und die Spannungsversorgung für die Druckmeßdose wurden von der Elektronikwerkstatt der Abteilung entwickelt und gebaut.
Das Signal der Druckmeßdose ist temperaturabhängig. Bei hohen Betriebstemperaturen läßt sich eine Erwärmung der nahe am Kalorimeter montierten Druckmeßdose nicht verhindern. Deshalb wird der Meßaufnehmer von vornherein auf 323 K temperiert. Er wurde in einen Durchflußkühler aus Messing gesteckt, der an einen Umwälzthermostaten (L4) angeschlossen ist.

Bei der Wahl des Druckmediums waren folgende Punkte zu berücksichtigen:
Gemische scheiden von vornherein aus. Mit der Zeit wird sich immer die schwerer flüchtige Komponente des Gemisches im Autoklaven anreichern. Der Wärmeübergangskoeffizient Öl - Meßzelle wird sich dadurch ständig verändern und so die Kalibrierung beeinflussen.
Bei Betriebstemperaturen bis zu 65o K sollten keine brennbaren Medien eingesetzt werden. Kann sich bei einem Leck oder Bruch ein Aerosol bilden, bestünde sonst akute Explosionsgefahr.
Im Handel angebotene Adipinsäureester (L12) zersetzen sich bei Temperaturen um 53o K. Chlorierte Kohlenwasserstoffe zersetzen sich in Gegenwart von Aluminium schon bei 4oo bis 5oo K. Aluminium wird beim Bau des Meßkopfs verwendet.
Als relativ temperaturbeständig und schwer entflammbar bleiben noch Silikonöle und Mineralöle. Die Viskosität von Silikonölen nimmt mit dem Druck stark zu (25,26). Der Viskositätsdruckkoeffizient ist um so größer, je höher der Phenylgruppenanteil bei Phenyl-methyl-polysiloxanen ist (25). Die Temperaturbeständigkeit steigt

mit dem Phenylgruppenanteil und der Normaldruckviskosität (27,28). Will man auf ein Trennsystem verzichten, muß ein Öl ausgesucht werden, das bei der Hochdruckviskosität noch durch die Kapillaren gefördert werden kann und trotzdem eine ausreichende Temperaturbeständigkeit besitzt. Ausgewählt wurde das Silikonöl Wacker AS 5o (L13) mit einem Phenylgruppenanteil von etwa 12 %. Bei Temperaturen bis 53o K ist es problemlos einzusetzen. Höhere Temperaturen erfordern von Zeit zu Zeit Ölwechsel, und zwar wenn die Normaldruckviskosität um mehr als 1o % gestiegen ist.

Mineralöle haben im Vergleich zu Silikonölen einen noch größeren Viskositätsdruckkoeffizienten. Außerdem ist der Viskositätstemperaturindex von Mineralölen deutlich größer als bei Silikonölen. Eine verstärkte Abnahme der Viskosität mit der Temperatur beeinflußt negativ die Kalibrierung, siehe Kap. 3.4.
Silikonöl ist einem Mineralöl vorzuziehen.

Die Verwendung eines viskosen Öls hat auch gegenüber Gasen Vorteile. Zwar bestehen Probleme wie Brennbarkeit, mangelnde thermische Stabilität oder zu hohe Viskosität bei Gasen wie Stickstoff oder Argon nicht. Eine bei Entspannung nicht verdampfende Flüssigkeit enthält aber unter hohem Druck weit weniger gespeicherte Energie als ein Gas unter gleichen Bedingungen. In einem Volumen von 1oo cm^3 bei einem Druck von 7ooo bar sind bei Verwendung von Argon rund 8o kJ gespeichert, bei Silikonöl nur rund 9 kJ, Berechnung siehe im Anhang 2.

Die gegenüber Gasen sehr hohe Viskosität von Silikonölen vermindert außerdem während der Messungen das thermische Rauschen beträchtlich, das durch Konvektionen im Meßraum hervorgerufen wird.

2.5. Meßkopf

Abbildung 6 zeigt die Details eines der beiden Hochdruck-meßköpfe. Sie wurden ausgehend vom Perkin-Elmer DSC-2 Meßkopf (L14) entwickelt. Die im Originalmeßkopf gemeinsam montierten Probenhalter wurden getrennt und der eine in den Probenautoklav, der andere in den Referenzautoklav eingebaut. Der originale Probenhalter läßt sich folgendermaßen beschreiben:

Ein zylindrisches Meßpfännchen aus einer Pt-Ir-Legierung ist über ein dünnes Platinrohr auf einer Kupferplatte montiert. In den Boden des Meßpfännchens sind ein Heizelement und ein Widerstandsthermometer aus Platin übereinander eingebaut. Die nur wenige Hundertstel Millimeter dicken Platinbandzuführungen der Widerstände sind an Lötstiften angeschweißt. Die Lötstifte sind in Keramikperlen eingelassen, diese stecken in Metallringen, die in die Kupferplatte eingelötet sind. Der Temperaturfühler hat einseitig Massekontakt.

Um einen weitgehend störungsfreien Einsatz im Hochdruckkalorimeter zu erreichen, mußten die Probenhalter umgebaut werden. Die eigentliche Meßeinheit, der Pt-Ir-Zylinder, wurde dabei kaum verändert. Es wurde lediglich für eine mechanisch starre Isolation der Platinbänder gegen den Pt-Ir-Zylinder gesorgt. Die Kupfermontageplatte dagegen mußte ausgetauscht werden, denn Kupfer wirkt bei hohen Temperaturen katalytisch auf die Zersetzung von Silikonöl. Ein weiteres Problem stellten die Weichlotverbindungen zwischen den Keramikhalterungen der Lötstifte und der Kupferplatte dar. Die mechanische Stabilität der Anordnung bleibt zwar auch oberhalb des Schmelzpunkts von Weichlot erhalten, das flüssige Lot kann aber offensichtlich im Silikonöl und im Metall diffundieren und über hauchdünne Oberflächenfilme wandern. Die Schweißpunkte der Platinbänder sind nur etwa 3 mm vom Ort der Lötung entfernt,

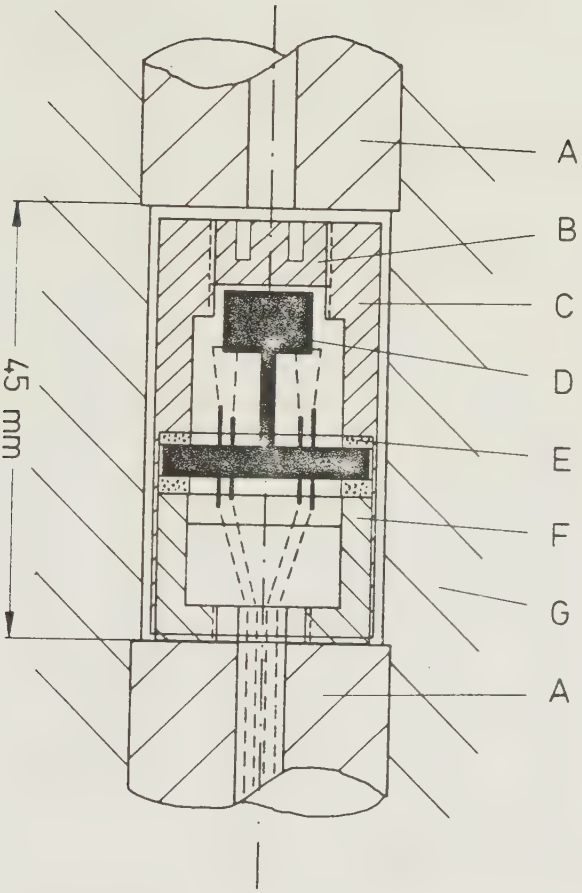

Abb. 6 Hochdruckmeßkopf

A - Stempel, B - Regulierschraube, C - Aluminiumhülse
D - Probenhalter, E - Teflonscheiben, F - Stahlhalterung
G - Schrumpfautoklav

und so kommt es durch die Wanderung des Lots zur Bildung von sehr spröden Pt-Sn und Pt-Pb Legierungen (31). Die sonst sehr leicht verformbaren Platinbänder brechen durch das Legieren bei der geringsten mechanischen Belastung. Ein Massekontakt am Temperaturfühler ist für den Einbau des Probenhalters in einen Autoklaven sehr ungünstig. Jede Berührung der Gesamtanlage führt zu Störsignalen.

Es wurde schließlich eine Montageplatte aus V_2A-Stahl mit ähnlichen Ausmaßen wie die ursprüngliche Kupferplatte gebaut. Die Lötstifte für die Platinbänder sind jetzt durch Platindrähte (Ø = 0,5 mm) ersetzt. Diese 4 Platinstifte stecken in Keramikröhrchen, die mit einem Keramikkleber (C 15) mit der Stahlplatte verbunden werden. Das innere Platinrohr des Pt-Ir-Zylinders sitzt mit seinem Fuß in einem Einsatz aus glasfaserverstärktem Teflon. Den Aufbau des umgebauten Probenhalters zeigt die Abbildung 7.

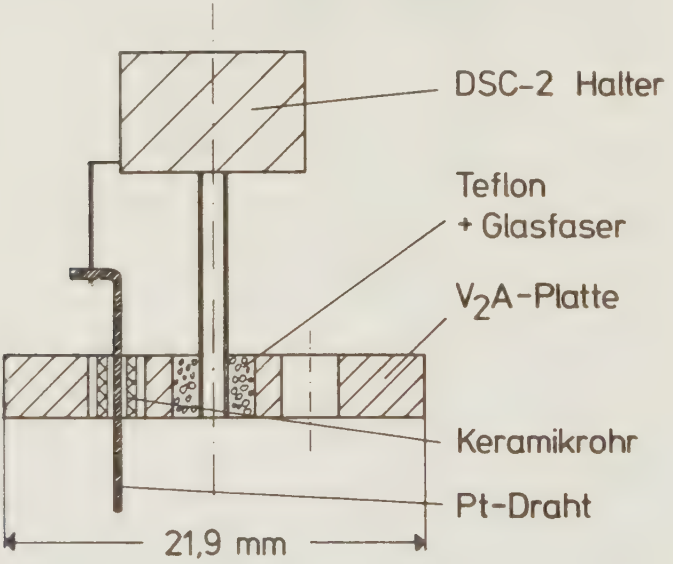

Abb. 7 Umgebauter DSC-2 Probenhalter

Der Probenhalter ist auf eine Stahlhalterung montiert, die auf den unteren Bridgmanstempel geschraubt wird. Zwischen Montageplatte und Halterung liegen zur elektrischen Isolation Ringe aus Teflon.

Im Freiraum um die Meßpfännchen können sich großräumige Konvektionswirbel bilden. Die damit verbundenen Temperaturschwankungen führen zu Schwankungen der gemessenen Differenzheizleistung. Zwar wird wegen des großen Viskositätsdruckkoeffizienten des als Drucküberträger verwendeten Silikonöls die Tendenz zur Wirbelbildung mit steigendem Druck immer kleiner, trotzdem muß der Freiraum um die Meßpfännchen zur Unterdrückung der Konvektionswirbel verkleinert werden. Als Füllmaterial sollte jedoch kein Isolator verwendet werden, damit der Wärmetransport vom Temperiermantel zum Meßpfännchen für die Aufheizung der Proben gewährleistet bleibt. Auf die Aufheizung der Meßpfännchen durch den DSC Regler wird verzichtet, siehe Kap. 3.1. Der Freiraum um die Meßpfännchen wird mit einer zylindrischen Aluminiumhülse verkleinert. Bei der Dimensionierung dieser Hülse muß ein Kompromiß gefunden werden. Ein zu großer bleibender Freiraum führt zu thermischem Rauschen, ein zu enger Zylinder und damit geringer thermischer Widerstand zwischen dem Meßpfännchen und der umgebenden Hülse, vergrößert unnötig den Umgebungseinfluß auf die Enthalpiebestimmungen.

Die Aluminiumzylinder sind an ihrer Oberseite durch eine Aluminiumschraube verschlossen. Verändert man die Stellung der Schraube, beeinflußt man über die veränderte Geometrie im Meßraum den Wärmestrom von den Zylinderwandungen zum Meßpfännchen. Diese für Probe und Referenz getrennt mögliche Feinregulierung ermöglicht eine "slope control" der registrierten Differenzheizleistung. Eine Beeinflussung durch den DSC Regler ist nicht mehr möglich, da der Regelkreis für die Programmtemperatur nicht benutzt wird.

Diese Regelung kann nur bei offenem Autoklaven durchgeführt werden. Eine einmal gefundene optimale Einstellung darf nur wenig verändert werden, da der Abstand der Schraube zum Meßpfännchen die Kalibrierung, wenn auch nur geringfügig, beeinflußt, siehe Kap. 3.1.

2.6. Elektrische Durchführung

Die umgebauten DSC-2 Probenhalter sind an einen Perkin-Elmer DSC-1B Regler angeschlossen. An die Lötstifte in der Montageplatte des Probenhalters sind Kupferdrähte (Ø = o,3 mm) hart angelötet. Die vier Leiter werden durch die Stempelbohrung (Ø = 4,5 mm) in einem Keramikrohr geführt. Das Rohr hat einen Außendurchmesser von $Ø_a$ = 4,o mm und hat 4 Bohrungen zu je Ø = o,7 mm (L16). Eine für Hochdruck taugliche elektrische Durchführung muß erstens druckdicht sein und zweitens müssen die einzelnen Leiter isoliert voneinander und vom Autoklaven herausgeführt werden.

Es wurden Versuche unternommen mit durch Ultraschall vierfach durchbohrten Saphiren (L17). In die Bohrungen wurden Federstahldrähte eingeklebt. Obwohl mit einem verdoppelten Sicherheitsfaktor gerechnet wurde, war die Festigkeit des Saphirs bei 4facher Durchbohrung nicht mehr gegeben. Einer der Saphire splitterte bei einem Druck von 6ooo bar, ein zweiter zeigte innere Brüche. Bei Ultraschallbohrungen mit einer Borcarbidemulsion entstehen leicht konische Bohrungen. Der Kleber für die Stahldrähte wirkt in den konischen Bohrungen wie ein Keil, und die bei Druckbelastung auftretenden Kräfte haben sicherlich einen Anteil an der Zerstörung der Saphire gehabt.

Schließlich wurde eine Abwandlung der von Heydeman (32) vorgeschlagenen Durchführung eingesetzt. Sie ist ähnlich der von Cornish und Ruoff (33) und bietet gegenüber anderen in der Literatur erwähnten (34-38) den Vorteil,

auf sehr kleinem Raum mehrere Leiter durchzuführen.
Die elektrische Durchführung ist in Abbildung 8 gezeigt.

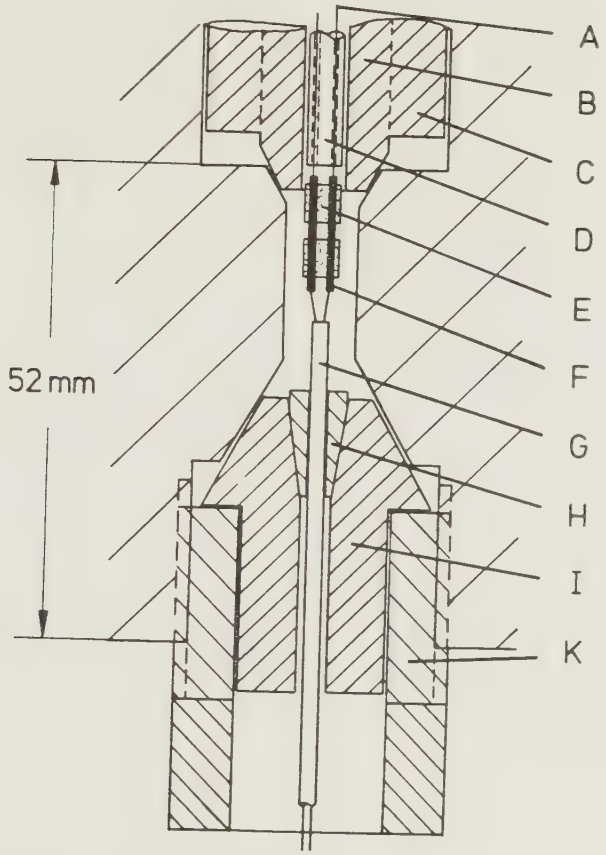

Abb. 8 Elektrische Durchführung

A - Kupferdränte, B - Stempel, C - Druckring, D - Keramikrohr, E - 4fach durchbohrter Teflonstopfen, F - Löthülse G - 4adriges Thermocoaxrohr, H - 16° Konus, I - durchbohrter Konusstopfen (17-4 PH, H 900), K - Verschraubung

Eine Stahlmantelmeßleitung mit vier Leitern (G) in einer Isolationspackung wird in einen 16^{o} Konus (H) hart eingelötet. Der Konus wird in einen entsprechenden Sitz in einem durchbohrten Konusstopfen (I) eingeschliffen und dichtet schon bei wenigen bar Innendruck. Der Konusstopfen ($57^{o}/60^{o}$) wurde aus 17-4 PH gefertigt und anschließend gehärtet. Die Verschraubung (K) erfordert ein Anzugsmoment von 300 Nm.

Auf eine Versiegelung der Isolationspackung mit Epoxidharzkleber (32) kann bei Verwendung von flüssigen Drucküberträgern verzichtet werden. Eine Mantelmeßleitung mit einem Innendurchmesser von 2,2 mm und MgO Packung (L18) ist auf diese Weise bis 3800 bar dicht. Eine Thermoelementmeßleitung mit einem Innendurchmesser von 1,2 mm und einer Al_2O_3 Packung (L19) ist bis 7000 bar dicht.

Auf der Niederdruckseite des Thermocoaxrohrs sind die elektrischen Leiter an einen 5-poligen Mikro-DIN-Stecker angelötet. Um die erforderliche mechanische Starrheit zu erreichen, wurde der Mikrostecker in die Hülse eines Thermoelementsteckers eingebaut.

Auf der Hochdruckseite sind die Kupferdrähte (A) vom Meßkopf über Löthülsen mit den Leitern im Thermocoaxrohr verbunden. Als Löthülsen dienen Silberlotstäbe, Ø = 1,0 mm, Länge 10 mm, von beiden Seiten mit 0,7 mm - Bohrungen versehen (F). Um vier solche Stäbe auf engem Raum zu bündeln, wurden sie in die Teflonstopfen (E) gesteckt.
Die Stempel (B) sind aus der Nickellegierung Inconel 718 hergestellt worden. Wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit dieser Legierung (Anhang 1) findet auch bei hohen Kalorimetertemperaturen keine nennenswerte Erwärmung der Durchführungsverschraubung ((G) in Abb. 2) statt. Die Lötungen an den Hülsen (F) können mit Weichlot ausgeführt werden.

3. Meßtechnik

3.1. Das reale DSC Prinzip und Folgerungen

Abbildung 9 zeigt den schematischen Aufbau eines DSC Reglers. Die Meßpfännchen für die Probe und die Referenz haben je einen Heizer und einen Temperaturfühler. Der Regelkreis für das Temperaturprogramm erhält als Meßgröße die Summe der Spannungsabfälle an den Temperaturfühlern, vergleicht sie mit einer Programmspannung und ermittelt danach die mittlere Heizleistung.

Der Regelkreis für die Differenzheizleistung erhält als Meßgröße die Differenz der Spannungsabfälle an den Temperaturfühlern und ermittelt eine entsprechende Differenzheizleistung, die der Temperaturdifferenz ΔT zwischen Probe und Referenz proportional ist. Der Zusatzheizstrom wird entsprechend dem Vorzeichen von ΔT auf den Heizer des Proben- oder des Referenzpfännchens gegeben. Die beiden Regelkreise werden von einer Zerhackereinheit im 5o Hz Rhythmus angesteuert (39,4o).

Die Situation ist bei endothermen Umwandlungen einfach. In einem solchen Fall bleibt die Temperatur der Probe zurück und der erforderliche Zusatzheizstrom wird auf den Heizer des Probenpfännchens gegeben. Die registrierte Peakfläche, Zusatzheizleistung gegen Zeit aufgetragen, entspricht der elektrischen Energie, die zur Kompensation der Umwandlung erforderlich war. Bei exothermen Umwandlungen bleibt die Temperatur der Referenz im Vergleich zur Programmtemperatur zurück, die Zusatzheizleistung wird am Referenzheizer entwickelt. Registriert wird dann die Energie, die der Referenz zugeführt wurde, um die Umwandlung in der Probe auszugleichen. Haben das Probenpfännchen und das Referenzpfännchen exakt die gleiche Wärmekapazität, entspricht auch bei exothermen Umwandlungen die registrierte elektrische Energie, die der Referenz zugeführt wurde, der Enthalpieänderung in der Probe.

DSC

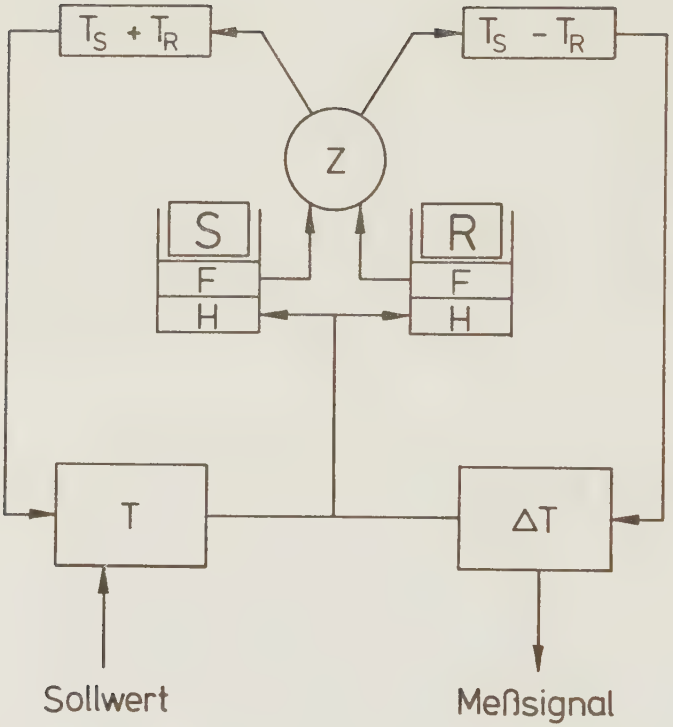

Abb. 9 DSC Prinzip

Wie schon in der Einleitung erwähnt, soll im beschriebenen Hochdruckkalorimeter das Temperaturprogramm für die Meßpfännchen nicht mehr vom DSC Regler übernommen werden. Die programmierte Aufheizung erfolgt über den Temperaturprogrammgeber und den Temperaturregler mit den Heizpatronen im Temperiermantel, siehe Kap. 2.3. So erreicht man bei der Aufheizung eine kleine und gleichbleibende Temperaturdifferenz ΔT_{u_o} zwischen den Meßpfännchen und dem umgebenden Silikonöl. Dadurch wird das Konvektionsrauschen minimiert,und die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz ΔT_{sr} bleibt außer bei einer Umwandlung während des Aufheizens unverändert. Asymmetrien im Temperiermantel, die zu einer ständig wachsenden Temperaturdifferenz zwischen dem Proben- und dem Referenzautoklaven führen, können durch eine entsprechend kompensierende asymmetrische Heizung des Mantels ausgeglichen werden, siehe Kap. 2.3. Der Wärmetransport zu den Meßpfännchen läßt sich außerdem durch die Regulierschraube in der Aluminiumhülse des Meßkopfs beeinflussen, siehe Kap. 2.5.

Der Regelkreis der Zusatzheizung, der das Meßsignal liefert, arbeitet unabhängig davon, wie die Meßpfännchen aufgeheizt werden, sei es durch den DSC Regler oder durch die Heizpatronen vom umgebenden Öl.

Im Realfall ist ein DSC Regler prinzipiell nicht in der Lage, die Temperaturdifferenz, die sich während einer Umwandlung in der Probe aufbaut, ganz auf null zu kompensieren, einfach gesagt, der Verstärker braucht ein Eingangssignal. Dadurch wird sich während einer Umwandlung die Temperaturdifferenz zwischen dem Probenmeßpfännchen und der Umgebung (umgebendes Silikonöl) verändern. Der Wärmeübergang von der Umgebung zur Probe wird beeinflußt. Bei endothermen Effekten wird ein zusätzlicher Wärmestrom zur Probe hin einsetzen. Zur Kompensierung der Umwandlungsenthalpie gibt es dann zwei Energiequellen, den Heizer im DSC Pfännchen und das umgebende Silikonöl.

Für eine quantitative Enthalpiebestimmung unter Hochdruckbedingungen muß dieser Umgebungseinfluß berücksichtigt werden.

3.1.1. Wärmeübertragung auf das DSC-2 Meßpfännchen

Das Meßpfännchen mit der Meßzelle stellt einen Wärmeaustauscher dar. Von der umgebenden Aluminiumhülse, und damit letztlich von den Heizpatronen, fließt zum Meßpfännchen Energie durch Wärmeleitung im Übertragungsmedium Silikonöl, und außerdem wird Energie auf die Wand des Pt-Ir-Zylinders durch freie Konvektion im Öl übertragen *). Die Grundlagen der Berechnung sind in der Literatur (24,41) dargestellt. Der Wärmetransport durch Wärmeleitung $\dot{Q}_\lambda$ läßt sich nach folgenden Gleichungen berechnen:

(3.1) $\dot{Q}_\lambda = \lambda\ A\ \frac{\Delta T}{x}$ (3.2) $\dot{Q}_\lambda = -\lambda\ A\ \frac{dT}{dr}$

Den Wärmetransport durch Konvektion $\dot{Q}_\eta$ berechnet man nach

(2.33) $\dot{Q}_\eta = \alpha\ A\ \Delta T$ (2.34) $\alpha = Nu\ \frac{\lambda}{d}$

(3.3) $Nu = 0{,}54\ (Gr\ Pr)^{0{,}25}$ für $5oo < (Gr\ Pr) < 2 \cdot 1o^7$

(2.36) $Pr = \frac{\eta\ Cp}{\lambda}$

(3.4) $Gr = \frac{d^3\ g\ \Delta T\ \rho^2\ \beta}{\eta^2}$ mit Gr = Grashoffkennzahl, d = charakteristische Länge (hier Durchmesser + Höhe des Pt-Ir-Zylinders), A = Austauschfläche (hier Gesamtoberfläche des Zylinders), β = thermischer Ausdehnungskoeffizient, g = Erdbeschleunigung

*) Ein Meßpfännchen mit Meßzelle wird als homogene Einheit betrachtet. Wärmeleitwiderstände innerhalb dieser Anordnung, zum Beispiel Wärmedurchgangswiderstände der Meßzellenwände, werden in der Rechnung nicht berücksichtigt.

Zuerst wird die Temperaturdifferenz zwischen dem Meßpfännchen und der Umgebung während des Aufheizens ΔT_{u_o} berechnet. Für die meistbenutzte Aufheizrate von o,o2 K s^{-1} (1,2 K min^{-1}) ergibt sich für das Meßpfännchen (Cp = o,482 J K^{-1}) ein Wärmebedarf $\dot{Q}_o$ von

$$\dot{Q}_o = o,482 \text{ J } K^{-1} \cdot o,o2 \text{ K } s^{-1} = 9.63 \text{ mJ } s^{-1}$$

Abbildung 1o zeigt die der weiteren Berechnung zugrunde liegende Geometrie am Meßort.

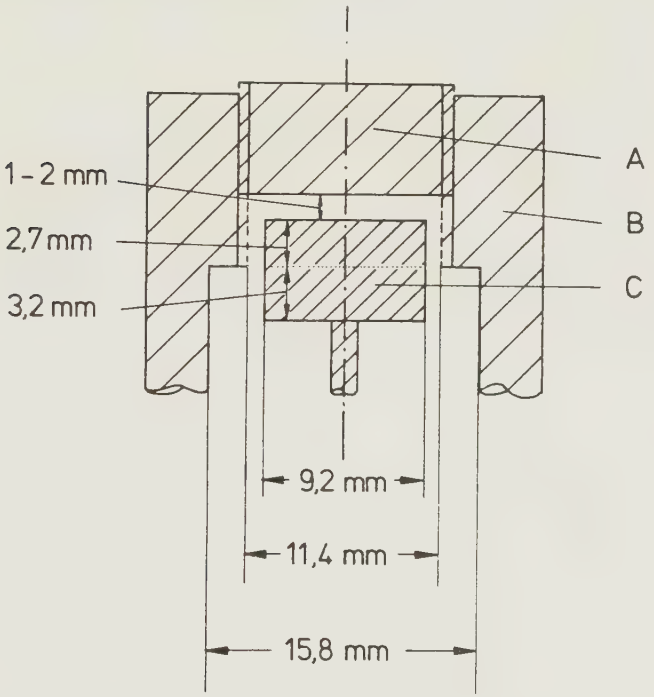

Abb. 1o Geometrie am Meßort

A - Regulierschraube, B - Aluminiumhülse, C - Meßpfännchen

Die Wärmeleitung zum Meßpfännchen läßt sich in drei Anteile aufteilen, den Transport von der Regulierschraube zur Oberfläche des Meßpfännchens, Gl.(3.1), den Transport zur Wand des Pt-Ir-Zylinders im engen Teil der Hülse und den Transport im weiten Teil der Hülse, Abb. 1o.
Für radiale Wärmeleitung erhält man aus der Gl.(3.2)

$$(3.2a) \qquad \dot{Q}_\lambda = \lambda\, 2\pi\, h\, \Delta T \,/\, \ln\left(r_a \cdot r_i^{-1}\right)$$

Mit den Daten der Abbildung 1o und einem Abstand der Regulierschraube von der Oberfläche des Pt-Ir-Zylinders von 1,o mm erhält man für die gesamte Wärmeleitung

$$(3.5) \qquad \dot{Q}_\lambda = \Delta T_u\, \lambda\, 189\ \text{mm}$$

Eine Verdoppelung des Abstands auf 2,o mm verändert die Gesamtwärmeleitung auf

$$(3.6) \qquad \dot{Q}_\lambda = \Delta T_u\, \lambda\, 156\ \text{mm}$$

womit die Regelbarkeit dieses Wärmestroms durch Verstellen der Regulierschraube verdeutlicht wird.

Daten des Silikonöls Wacker AS 5o bei 3oo K, 1 bar (27)

$$\rho = 99o\ \text{kg m}^{-3}$$
$$\beta = o,95 \cdot 1o^{-3}\ \text{K}^{-1}$$
$$Cp = 1515\ \text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$$
$$\lambda = o,148\ \text{J m}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$$
$$\eta = o,o48\ \text{kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Bei einem Wärmebedarf des Meßpfännchens von $\dot{Q}_o = 9,63\ \text{mJ s}^{-1}$ ergibt sich nach Gl.(3.5), wenn nur Wärmeleitung betrachtet würde, eine erforderliche Temperaturdifferenz ΔT_u von o,34 K. Durch den zusätzlichen konvektiven Wärmetransport wird eine kleinere Temperaturdifferenz ausreichen, den Wärmebedarf zu decken. Für $\Delta T_{u_o} = o,25$ K ergibt sich für den

konvektiven Wärmetransport nach Gl.(2.33),(2.34),(2.36) und Gl.(3.3)

$$\dot{Q}_\eta = 2{,}63 \text{ mJ s}^{-1}$$

Gl.(3.5) ergibt für die Wärmeleitung bei $\Delta T_{u_o} = 0{,}25$ K

$$\dot{Q}_\lambda = 7{,}00 \text{ mJ s}^{-1}$$

Für $\Delta T_{u_o} = 0{,}25$ K ist die Summe aus konvektivem Transport und Wärmeleitung gleich dem Wärmebedarf $\dot{Q}_o$ zur Aufheizung des Meßpfännchens.

$$\Delta T_{u_o} = 0{,}25 \text{ K} \quad \rightarrow \quad \dot{Q}_\lambda + \dot{Q}_\eta = \dot{Q}_o = 9{,}63 \text{ mJ s}^{-1}$$

3.1.2. Umgebungsanteil an der Kompensierung einer Umwandlung

Bei der Berechnung des Wärmeaustausches während einer Umwandlung wird ein stationäres Temperaturgefälle vorausgesetzt. Wie die Ergebnisse zeigen, ergibt sich näherungsweise eine Proportionalität zwischen der Temperaturdifferenz ΔT_{u_o} und der ausgetauschten Energie. Somit sollte die Annahme des stationären Temperaturgefälles zur Feststellung des Umgebungseinflusses gerechtfertigt sein.
Eine Berechnung des Wärmeaustausches nach der allgemeinen Wärmeleitungsgleichung von Fourier für nicht stationäre Fälle ist zur Bestimmung des Umgebungseinflusses nicht notwendig. Außerdem müßten für eine solche Berechnung Annahmen gemacht werden über das Temperatur-Zeit Profil oder die räumliche Änderung der Temperatur in der Umgebung des Meßpfännchens.

Aus dem Verhältnis der registrierten Differenzheizleistung zur gemessenen Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz ΔT_{sr} erhält man die reduzierte Heizleistung des DSC-1B Reglers $\dot{Q}_{DSC}/\Delta T$

$$\dot{Q}_{DSC}/\Delta T = 200 \text{ mJ s}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Die reduzierte Wärmeleitleistung der Umgebung $\dot{Q}_\lambda/\Delta T$ ergibt sich aus Gl.(3.5) und mit den Daten des Öls zu

$$\dot{Q}_\lambda/\Delta T = 28{,}0 \text{ mJ } s^{-1}K^{-1}$$

Der nichtlineare Konvektionsanteil der Umgebungsheizung ergibt sich nach der Rechnung oben zu

$$\dot{Q}_\eta/\Delta T^{1{,}25} = 14{,}9 \text{ mJ } s^{-1}K^{-1{,}25}$$

Tabelle 1 zeigt die Abhängigkeit der während einer Umwandlung von der Umgebung zusätzlich gelieferten Energie $\dot{Q}_u$ als Funktion der Temperaturdifferenz Probe-Referenz ΔT_{sr} und den relativen Anteil des DSC Reglers an der Kompensierung einer Umwandlung.

Für die Referenz bleibt die Temperaturdifferenz zur Umgebung während der Umwandlung auf dem Wert von ΔT_{u_o}, für die Probe dagegen gilt

$$\Delta T_u = \Delta T_{u_o} + \Delta T_{sr}$$

Den Anteil $\dot{Q}_u$ erhält man nach

$$\dot{Q}_u = \dot{Q}_\lambda + \dot{Q}_\eta - \dot{Q}_o$$

Tabelle 1

DSC Anteil an der Umwandlung als Funktion von ΔT_{sr}

ΔT_{sr} / K	$\dot{Q}_{DSC}$ / mJ s^{-1}	ΔT_u / K	$\dot{Q}_\lambda$ / mJ s^{-1}	$\dot{Q}_\eta$ / mJ s^{-1}	$\dot{Q}_u$ / mJ s^{-1}	$\dot{Q}_{DSC}/\dot{Q}_{ges}$
0,01	2,00	0,26	7,28	2,77	0,42	0,828
0,03	6,00	0,28	7,84	3,03	1,24	0,828
0,05	10,00	0,30	8,40	3,31	2,08	0,828
0,10	20,00	0,35	9,80	4,01	4,18	0,827
0,20	40,00	0,45	12,60	5,49	8,46	0,825

17 % der zur Kompensierung einer Umwandlungsenthalpie benötigten Energie stammen bei Normaldruck von der Umgebung. Trotz eines nicht temperaturlinearen Anteils im Energietransport ist die Änderung des DSC Anteils mit der Temperaturdifferenz praktisch zu vernachlässigen. Das Meßsignal ist auch bei deutlichem Wärmetransport vom umgebenden Öl weitgehend unabhängig von der Größe des Effekts. Im Mittel liegen die Peakmaxima um ΔT_{sr} = o,o5 K.

3.1.3. DSC Anteil als Funktion der Aufheizrate

Tabelle 2 zeigt die Beeinflussung des registrierten DSC Anteils an der Kompensation einer Umwandlung durch die Aufheizrate. Berechnet wird die Änderung des DSC Anteils bei einem Gesamtwärmefluß von jeweils 12,o8 mJ s^{-1}. Die Berechnung ist auf die fast ausschließlich benutzte Aufheizrate von o,o2 K s^{-1} (1,2 K min^{-1}) bei ΔT_{sr} = o,o5 K normiert. $\dot{Q}_u$ wird wie im vorhergehenden Kapitel bestimmt.

Tabelle 2

DSC Anteil an der Umwandlung als Funktion der Aufheizrate

$\frac{dT}{dt}$		$\dot{Q}_o$	ΔT_{u_o}	ΔT_{sr}	$\dot{Q}_{DSC}$	$\dot{Q}_u$	$\frac{\dot{Q}_{DSC}}{\dot{Q}_{ges}}$	$DSC_{rel.}$
K s^{-1}	$\frac{K}{min}$	mJs^{-1}	K		mJ s^{-1}			
o,oo5	o,3	2,41	o,o677	o,o5o7	1o,14	1,94	o,839	1,o13
o,o2o	1,2	9,63	o,25oo	o,o5oo	1o,oo	2,o8	o,828	1,ooo
o,o42	2,5	2o,o6	o,4953	o,o495	9,9o	2,17	o,82o	o,99o
o,o83	5,o	4o,11	o,94oo	o,o49o	9,8o	2,28	o,811	o,979

Für exakte Messungen muß der in Tabelle 2 gezeigte Einfluß der Aufheizrate auf die Enthalpiebestimmungen berücksichtigt werden, da der Heizrateneffekt im Gegensatz zu dem

in Tabelle 1 gezeigten Peakgrößeneinfluß nicht zu vernachlässigen ist. Die letzte Spalte der Tabelle 2 zeigt die relative Änderung des DSC Anteils bezogen auf die Standardaufheizrate von o,o2 K s^{-1}(1,2 K min^{-1}).

Bei gegebener Geometrie ändert sich der Umgebungsanteil $\dot{Q}_\lambda$ nach Gl.(3.5) als Funktion von λ, der Anteil $\dot{Q}_\eta$ als Funktion von λ, η, Cp und β.Daten für diese Größen im Bereich von 3oo bis 6oo K bei Drücken bis zu 6ooo bar gibt es in der Literatur kaum. Eine lückenlose Berechnung des Wärmetransports ist daher nicht möglich, und der Umgebungseinfluß muß kalibriert werden, Kap. 3.4.

3.2. Meßzellen

Eine Absolutkalibrierung sowohl der Enthalpieänderungen als auch der Umwandlungstemperaturen erfordert neben einer invarianten Meßkopfgeometrie vor allem reproduzierbare Meßzellen.

Die Meßzellen sollen einen geringen Wärmewiderstand zum Meßpfännchen haben. Dieser Kontakt soll nicht durch Verformungen der Zelle im Druckbetrieb veränderlich sein. Die Zelle soll den äußeren Druck ohne Differenzdruck oder Hysterese auf die eingeschlossene Substanz übertragen. Die äußeren Abmessungen der Meßzellen müssen stets gleich sein. Die Meßzellen müssen dicht sein, sie müssen die zu untersuchende Substanz vor Kontakt mit dem Druckmedium schützen. Nach Möglichkeit sollten die Zellen wiederverwendbar sein.

Danach sollte eine Meßzelle einen dünnen Boden haben, einen dicken Deckel und eine Membran, die den Druck überträgt und Volumenänderungen der Probensubstanz folgt.

Versuche, Membranen aus Aluminium, Zinn, Blei oder Edelstahl mit einer Verschraubung auf einer Kreisringfläche zu dichten, schlugen fehl. Trotz Verwendung von Teller-

federn, Druckringen und Dichtungsprofilen auf der Ringfläche ließ sich ein Fließen der plastischen Materialien Zinn und Blei nicht verhindern. Die Zellen waren nur für wenige Stunden dicht, dies ist für Hochdruckkalorimetrie zu kurz. Bei den Aluminiummembranen wurde versucht, mit einer als Fensterdichtung bewährten Al-Au-Al Packung auf der Ringfläche zu dichten. Die Packung dichtete aber nicht, weil eine der Komponenten beweglich war, hier die Al-Membran. Die Edelstahlmembran war zu spröde, sie scherte bei den Volumenänderungen der Probe ab.
Eine O-Ring Dichtung wurde nicht ausprobiert. O-Ringe der gewünschten Größe und Temperaturbeständigkeit bis 600 K sind nicht erhältlich. Eine Zelle mit einem Balg als Drucküberträger würde, neben anderen Problemen, vor allem zu hoch.

Die bisher von Kamphausen (10) und Arntz (1) benutzten Meßzellen, Indiumzellen und Großraumpfännchen der Firma Perkin Elmer, erfüllen die Bedingung der Formstabilität und damit die des gleichbleibenden Kontakts zu den Meßpfännchen nicht.

Erste auswertbare Ergebnisse wurden mit einer Meßzelle nach Abbildung 11 erzielt. Als Membran diente eine doppelte Al-Folie. Die Zelle war für maximal 2 Tage dicht.

Eine Anregung lieferten schließlich die Hochdruckpfännchen von Perkin Elmer (L14, Ident. Nr. 117 623), die für Innendruck bis 200 bar konstruiert worden sind. Ihr Einsatz erfordert allerdings einige Änderungen. Der Schraubdeckel wird zur Druckübertragung durchbohrt. Die Aluminiummembran wird am Probenzylinder mit hochtemperaturbeständigen Klebern gedichtet, z.B. Eccobond 104 (L20) oder CWM molecular metal (L21). Der Innenrand des Zylinders muß gerundet werden, um ein Abscheren der Al-Membranen zu verhindern. Die Kleber sind bis etwa 530 K stabil, darüber hinaus können sie wegen Zersetzung nur wenige Tage eingesetzt werden. Abbildung 12 zeigt eine solche Meßzelle.

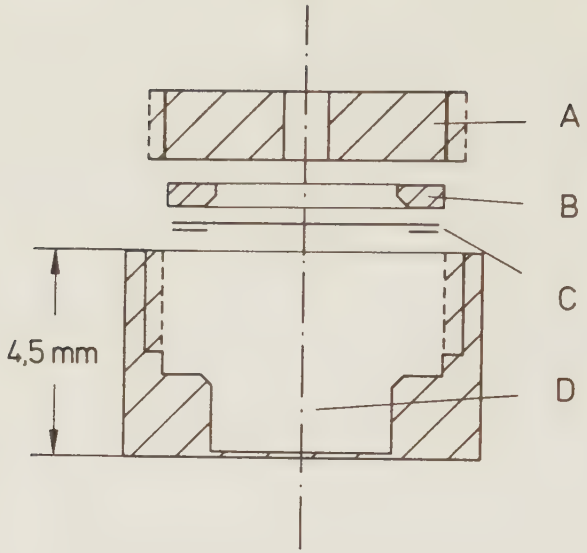

Abb. 11 Hochdruckmeßzelle

A - Verschlußschraube, B - Andruckring, C - Al-Membran
D - Probenraum

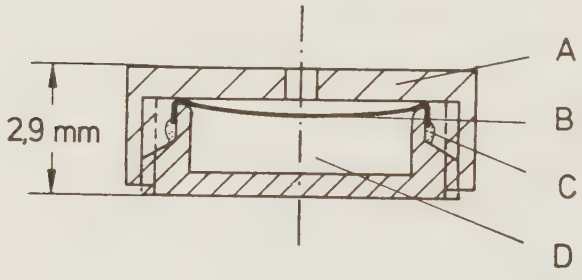

Abb. 12 Umgebaute Perkin Elmer Meßzelle

A - Schraubdeckel, B - Al-Membran, C - Klebung
D - Probenraum

Die Meßsubstanzen werden mit einem passenden Rundstab in den Probenzylinder gestampft. Der Anteil eingeschlossener Luft läßt sich auf diese Weise minimieren. Substanzen die sich pelletieren lassen, werden als Preßlinge eingewogen. Bei der Untersuchung von flüssigen Substanzen muß die Klebung der Membran äußerst vorsichtig ausgeführt werden, ohne daß die Probe mit dem noch nicht ausgehärteten Kleber in Berühung kommt. Die Substanzmengen betragen je nach Dichte der Probe zwischen 18 und 25 mg. Die Einwaage muß den Meßbedingungen angepaßt werden. Eine Probenmenge, mit der man bei einem Druck von 5ooo bar gute Ergebnisse erzielt, kann unter Normaldruck bei einer mit Volumenzunahme verlaufenden Phasenumwandlung durchaus die Membran absprengen. Mit der richtigen Substanzmenge dagegen ergeben sich Meßzeiten bis zu einigen Wochen, wenn die Meßbedingungen nicht zu stark verändert werden.

3.3. Temperaturkalibrierung

Das DSC Gerät mißt den Spannungsabfall ΔU an den Platinfühlern im Meßpfännchen. Diese Spannung wird abgegriffen und registriert. Zur Berechnung der Temperatur benötigt man die Temperatur- und die Druckabhängigkeit von Platinwiderständen und außerdem den Spannungsabfall in den Zuleitungen ΔU_o. Da die Temperaturabhängigkeit von Platinwiderständen hinreichend bekannt ist (43), läßt sich aus gemessenen Spannungen bei definierten Temperaturen und bekanntem Meßstrom I erstens der absolute Widerstand des Fühlers bei 273,1 K berechnen und zweitens der Spannungsabfall in den Zuleitungen.

$$\Delta U = \Delta U_o + R(273{,}1\ K)\ \frac{R(T)}{R(273{,}1\ K)} \cdot I$$

Zur Bestimmung der Druckabhängigkeit von Platinwiderständen wurden bei 4 verschiedenen konstanten Temperaturen 3o3, 373, 473 und 573 K die Änderungen des Spannungsabfalls ΔU mit dem Druck bis 6ooo bar ermittelt. Der Widerstand von Platin läßt sich danach als Funktion der Temperatur und des Druckes entsprechend der folgenden Gleichung darstellen:

$$(3.7) \quad \frac{R\ (p/\mathrm{bar},\ T/\mathrm{K})}{R\ (1\ \mathrm{bar},\ 273{,}1\ \mathrm{K})} = \frac{-\ 0{,}11014 + 4{,}2229 \cdot 10^{-3}\ T/\mathrm{K} - 557{,}84 \cdot 10^{-9}\ (T/\mathrm{K})^2}{1 + 3{,}0 \cdot 10^{-6}\ (p-1)/\mathrm{bar} - 80 \cdot 10^{-12}\ ((p-1)/\mathrm{bar})^2}$$

$$270 < T < 620\ \mathrm{K} \qquad 1 < p < 6000\ \mathrm{bar}$$

Abbildung 13 zeigt die Meßwerte für die Bestimmung der Druckabhängigkeit von Platinwiderständen. Aufgetragen ist die absolute Spannungsänderung gegenüber Normaldruck als Funktion des Druckes bei 4 Temperaturen. Die relative Änderung des Platinwiderstands als Funktion des Druckes ist unabhängig von der Temperatur, wie auch Gl.(3.7) zeigt, dort treten keine gemischten Glieder auf. Die absolute Größe des Widerstands ist temperaturabhängig und daraus ergeben sich die mit steigender Temperatur immer größer werdenden Korrekturwerte. Die Gleichung (3.7) stellt die gemeinsame Ausgleichsfunktion aller Meßwerte in Abbildung 13 dar.

Bei der Bestimmung der Druckabhängigkeit von Platinwiderständen ergeben sich deutliche Abweichungen zu den Daten von Knobler (44). Knobler gibt für Temperaturmessungen mit Platinwiderständen bei Raumtemperatur eine aus der Druckabhängigkeit resultierende Änderung der Anzeige von

- 2,1 K/ 1ooo bar (44)

Nach Gleichung (3.7) erhält man für 3oo K

- o,82 K bis 1ooo bar

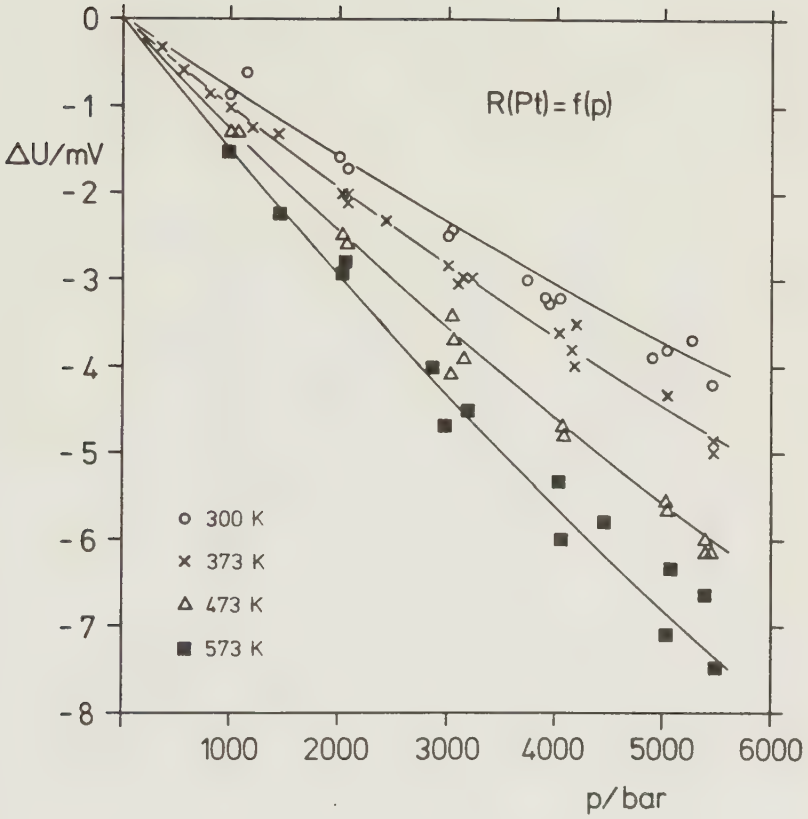

Abb. 13 Meßwerte zur Bestimmung der Druckabhängigkeit von Platinwiderständen

Absolute Spannungsänderung bei Meßdruck gegenüber Normaldruck als Funktion des Drucks bei verschiedenen Temperaturen

Der Hauptgrund für den Unterschied liegt in der Aushärtung von Platin bei hohen Drücken. Für einen noch nicht druckbelasteten Platinwiderstand erhält man ähnlich große Korrekturwerte wie Knobler. Nach Einwirkung von Drücken um 6000 bar zeigen die Widerstände dann die in Gl.(3.7) beschriebene Druckabhängigkeit. Eine Änderung des Widerstands mit der Belastungsdauer konnte nicht festgestellt werden.

Zur Überprüfung der Temperaturkalibrierung wurden die Schmelzdruckkurven von Gallium, Indium, Zinn und Wismut gemessen. Der Literaturvergleich ist schwierig, weil die dort angegebenen Fehlergrenzen zum Teil weit über den mit der hier beschriebenen Apparatur überhaupt möglichen Fehlern liegen. Bei scheinbar normalen Messungen (45) wird der Druck pro Minute um etwa 2000 bar geändert und nach nur rund 3 Minuten für einen Druckausgleich wird das Temperaturprogramm zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur gestartet. Bei Messungen mit quasihydrostatischen Druckmedien wie Kochsalz oder Talkum erhält man aufgrund von Reibungseffekten in den Stempel-Zylinder Apparaturen unterschiedliche Drücke, je nach dem, ob der Druck während des Meßzyklus erhöht oder erniedrigt wird. Die Unterschiede zwischen den Drücken betragen in der Regel einige kbar. Als wahrer Druck wird das arithmetrische Mittel von beiden Drücken angenommen. Daß dieser Mittelwert, vor allem bei niedrigen Temperaturen, nicht unbedingt dem wahren Druck entsprechen muß, wird z.B. von Richter (45) erwähnt. Meßdaten, die unter hydrostatischen Bedingungen erhalten wurden, mit Gasen oder nicht zu viskosen Flüssigkeiten als Drucküberträger, sind selten.

Der folgende Vergleich der selbst gemessenen Schmelzdruckkurven von Ga, In, Sn und Bi mit Literaturdaten muß deshalb genauer diskutiert werden.

Tabelle 3

Meßwerte der Schmelzdruckkurven

Gallium		Indium		Zinn		Wismut	
p	T	p	T	p	T	p	T
bar	K	bar	K	bar	K	bar	K
1	3o3,o	1oo	43o,4	8o	5o5,3	24o	543,6
555	3o2,3	112o	436,2	1115	5o8,6	1o65	54o,9
1235	3oo,6	129o	436,9	213o	511,2	2o95	537,9
2o5o	299,1	213o	441,8	314o	514,5	3o75	534,2
287o	297,7	254o	443,8	416o	517,4	42oo	53o,1
369o	295,6	312o	447,2	48oo	519,5	516o	526,1
45o5	294,3	315o	447,9	518o	521,o		
5395	292,3	3745	45o,1				
		4o7o	452,o				
		412o	452,3				
		5o15	456,5				
		515o	457,3				
		545o	458,9				

Die in Tabelle 3 gegebenen Meßwerte wurden nach den folgenden Funktionen angepaßt und mit Literaturdaten verglichen.

Gallium

(3.8) $T/K = 3o3,o - 1,9o \cdot 1o^{-3}\ p/bar - 18,5 \cdot 1o^{-9}\ (p/bar)^2$

(3.9) $T/K = 3o3,o - 2,o4 \cdot 1o^{-3}\ p/bar - 18,5 \cdot 1o^{-9}\ (p/bar)^2$ (66)

(3.1o) $T/K = 3o3,o - 1,89 \cdot 1o^{-3}\ p/bar - 33,5 \cdot 1o^{-9}\ (p/bar)^2$ (65)

Tabelle 4

Literaturvergleich Gallium

p / bar	T / K (+)	T / K (66)	T / K (65)
1	3o3,o	3o3,o	3o3,o
1ooo	3o1,1	3o1,o	3o1,1
2ooo	299,1	298,8	299,1
3ooo	297,1	296,7	
4ooo	295,o	294,5	
5ooo	293,o	292,3	
6ooo	29o,9	29o,1	

Indium

(3.11) $T/K = 429{,}8 + 5{,}78 \cdot 1o^{-3}\ p/bar - 93{,}8 \cdot 1o^{-9}\ (p/bar)^2$

(3.12) $T/K = 429{,}8 + 5{,}26 \cdot 1o^{-3}\ p/bar - 22{,}5 \cdot 1o^{-9}\ (p/bar)^2$ (45)

Tabelle 5

Literaturvergleich Indium

p / bar	T / K (+)	T / K (45)
1	429,8	492,7
1ooo	435,5	434,9
2ooo	441,o	44o,1
3ooo	446,3	445,3
4ooo	451,4	45o,4
5ooo	456,3	455,4
6ooo	461,1	46o,5
	± o,6	± 1,7

Zinn

(3.13) $T/K = 505{,}1 + 2{,}89 \cdot 10^{-3}\ p/bar + 18{,}4 \cdot 10^{-9}\ (p/bar)^2$

(3.14) $T/K = 505{,}1 + 3{,}42 \cdot 10^{-3}\ p/bar - 26{,}1 \cdot 10^{-9}\ (p/bar)^2$ (46)

Tabelle 6

Literaturvergleich Zinn

p / bar	T / K (+)	T / K (46)
1	505,1	505,1
1000	508,1	508,5
2000	511,0	511,8
3000	514,0	515,1
4000	517,0	518,3
5000	520,1	521,5
6000	523,2	524,6
	± 0,6 K	± 0,2 %
	± 7 bar	± 70 bar

Wismut

(3.15) $T/K = 544{,}4 - 2{,}85 \cdot 10^{-3}\ p/bar - 129 \cdot 10^{-9}\ (p/bar)^2$

(3.16) $T/K = 544{,}4 - 3{,}78 \cdot 10^{-3}\ p/bar - 90 \cdot 10^{-9}\ (p/bar)^2$ (46)

(3.17) $T/K = 544{,}4 - 3{,}14 \cdot 10^{-3}\ p/bar - 174 \cdot 10^{-9}\ (p/bar)^2$ (46)

(3.18) $T/K = 544{,}4 - 3{,}54 \cdot 10^{-3}\ p/bar - 74 \cdot 10^{-9}\ (p/bar)^2$ (47)

Tabelle 7

Literaturvergleich Wismut

p bar	T (+) K	T (45) K	T (46) K	T (47) K
1	544,4	544,4	544,4	544,4
1ooo	541,4	54o,5	541,1	54o,8
2ooo	538,2	536,5	537,4	537,1
3ooo	534,7	532,2	533,4	533,1
4ooo	53o,9	527,8	529,1	529,1
5ooo	526,9	523,2	524,4	524,9
6ooo	522,6	518,5	519,5	52o,5
	± o,6 K	± o,8 K	± o,4 K	
	± 7 bar		± 11o bar	

Die Schmelzdruckkurven von Gallium, Indium, Zinn und Wismut, eigene Werte und Literaturwerte, sind in den Abbildungen 14-17 dargestellt.

Bei den Galliumwerten ist die Übereinstimmung zur Literatur als gut zu bezeichnen. Die maximale Abweichung zu den Angaben von Bridgman beträgt lediglich o,8 K.

Bei den Indiumdaten liegen die eigenen Meßwerte innerhalb der Streuung der Literaturwerte von Richter et al. (45). Die Standardabweichung der Literaturkurve ist mit ± 1,7 K angegeben. Die Werte von Richter sind für asymmetrische Reibung korrigiert und gestatten daher einen Vergleich mit hydrostatischen Daten.

Bei den Zinnwerten liegen die Literaturdaten (46) alle oberhalb der eigenen Kurve. Dies könnte sich durch Überheizen bei den Messungen von McDaniel erklären. Er benutzt die relativ hohe Heizrate von 3-5 K s^{-1}. Doch liegen auch

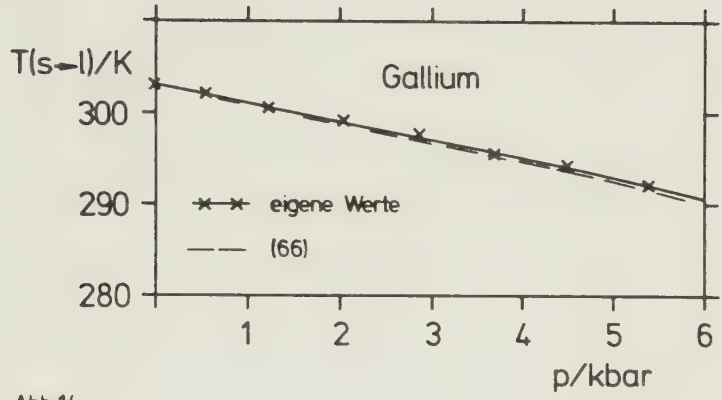
T(s→l)/K
Gallium
300
290
280
eigene Werte
(66)
1
2
3
4
5
6
p/kbar

Abb.14

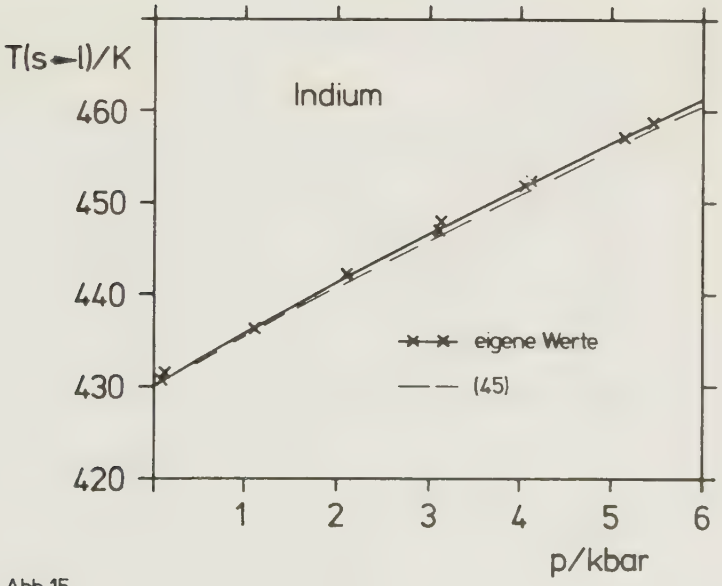
T(s→l)/K
Indium
460
450
440
430
420
eigene Werte
(45)
1
2
3
4
5
6
p/kbar

Abb.15

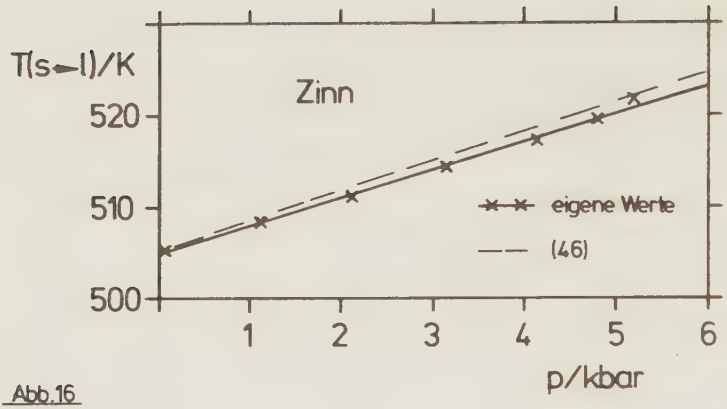
T(s→l)/K
Zinn
520
510
500
1
2
3
4
5
6
p/kbar
eigene Werte
(46)

Abb.16

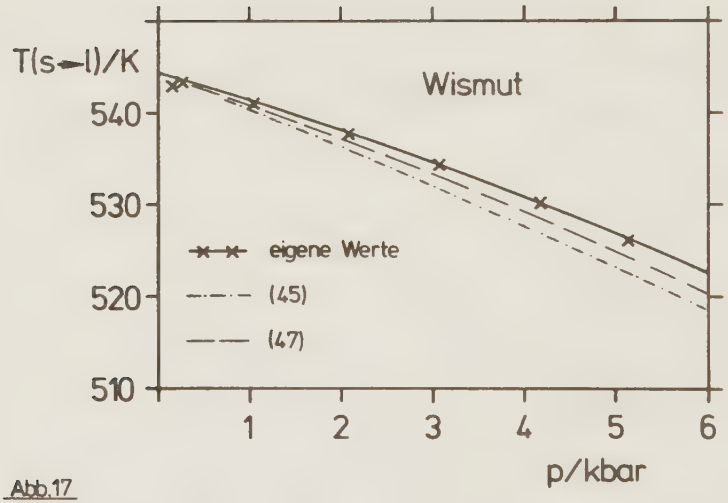
T(s→l)/K
Wismut
540
530
520
510
1
2
3
4
5
6
p/kbar
eigene Werte
(45)
(47)

Abb.17

bei Zinn die Literaturwerte nur wenig außerhalb des Streubereichs der eigenen Messungen.

Der Literaturvergleich beim Wismut liefert keine Übereinstimmungen. Die Abweichungen der Literaturdaten untereinander sind dabei kaum geringer als die Abweichung der eigenen Ergebnisse von den Literaturdaten. Der Unterschied zu der neuen Arbeit von Richter ist dabei am größten. Richter macht keine Angaben über den mittleren Fehler seiner Druckbestimmungen, doch teilt er mit, die Ablesegenauigkeit seines Meßgeräts sei etwa ± 4oo bar. Selbst wenn man diesen Maximalfehler im Druck berücksichtigt, kommt es zu keiner Übereinstimmung zwischen den Daten von Richter und den hier vorliegenden Ergebnissen. Die Fehler in der eigenen Methode sollten auch maximal nicht größer sein als ± 1 K bei 6ooo bar und erklären die Abweichungen beim Wismut nicht.

Stellt man die Diskrepanzen bei der Schmelzdruckkurve von Wismut einmal zurück, liefert die Temperaturbestimmung mit Berücksichtigung der Druckabhängigkeit des Platinwiderstands nach Gl.(3.7) offensichtlich gute Ergebnisse. Der mittlere absolute Fehler liegt bei ± o,6 K und ± 7 bar, siehe Kap. 4.4. Diese Daten sind damit genauer bestimmt als die in der Literatur. Dies ist verständlich, da in der Höchstdruckphysik ein im Vergleich zu den eigenen Messungen um den Faktor 1o größerer Druckbereich üblich ist.

3.4. Enthalpiekalibrierung

Wie schon in Kap. 3.2. erläutert, findet Wärmeaustausch zwischen dem DSC Meßpfännchen und dem umgebenden Druckmedium statt. Ohne eine Umwandlung in der Probe fließt ein Wärmestrom $\dot{Q}_o$ von der Umgebung zur Probe, der ausreicht, das Pfännchen mit der gewünschten Rate aufzuheizen. Bei

einer Phasenumwandlung ändert sich die Temperaturdifferenz zwischen dem Probenpfännchen und dem umgebenden Öl und damit auch der Wärmefluß. Da es für die Berechnung des Wärmetransports nicht für den gesamten Druck- und Temperaturbereich Daten gibt, muß das Kalorimeter als Funktion von Druck und Temperatur kalibriert werden.

Zur Enthalpiekalibrierung eignen sich die Schmelzumwandlungen von Metallen, die in hoher Reinheit erhältlich sind. Allerdings gibt es keine direkt bestimmten Schmelzenthalpien bei hohen Drücken. Mit Hilfe thermodynamischer Beziehungen soll zunächst überprüft werden, ob es sinnvoll ist, aus einer Vielzahl von fehlerbehafteten Daten die Druckabhängigkeit der Schmelzenthalpie einiger Metalle entlang der Koexistenzlinie zu berechnen.

Für die Umwandlung einer Phase a zur Phase b entlang der Koexistenzlinie gilt

$$(3.19) \qquad \left(\frac{d\Delta H(a\to b)}{dp}\right)_{koex} = \Delta Cp(a\to b)\left(\frac{dT}{dp}\right)_{koex} + \Delta V(a\to b) - T\left[\left(\frac{\partial V^b}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial V^a}{\partial T}\right)_p\right]$$

Für Indium erhält man folgende Literaturdaten der in Gl.(3.19) benötigten Größen (weitere Daten folgen)

$$\Delta Cp = 1{,}22\ J\ K^{-1} mol^{-1}$$

$$(dp/dT)_{koex} = 4{,}9 \cdot 10^{-3}\ K\ bar^{-1}$$

$$\Delta V = 0{,}398\ cm^3\ mol^{-1} \qquad T = 429{,}8\ K$$

$$(\partial \Delta V/\partial T)_p = 2 \cdot 10^{-4}\ cm^3\ K^{-1}\ mol^{-1}$$

$$\left(\frac{d\Delta H(a\to b)}{dp}\right)_{koex} = 0{,}037\ J\ bar^{-1}\ mol^{-1}$$

Bei einer Normaldruckschmelzenthalpie von Indium von 3290 J mol^{-1} entspricht die berechnete Druckabhängigkeit einer relativen Änderung der Schmelzenthalpie um 1,1 % pro 1000 bar oder, bei Annahme einer linearen Abhängigkeit, um 6,7 % bis 6000 bar. Rechnet man bei allen Größen in Gl.(3.19), mit Ausnahme der Umwandlungstemperatur, mit Ungenauigkeiten von ± 10 %, erhält man eine relative Änderung der Schmelzenthalpie von (6,7 ± 1,1) % bis 6000 bar. Selbst bei der hoch angenommenen Ungenauigkeit der Literaturwerte erscheint eine Kalibrierung, die sich auf berechnete Enthalpieänderungen stützt, sinnvoll.

Bei der folgenden Berechnung der Druckabhängigkeit der Schmelzenthalpien werden, soweit möglich, mehrere Werte für die Größen in der Gleichung (3.19) gegeben, um die Fehlerbreite aufgrund streuender Literaturdaten zu zeigen. Dort, wo der Volumensprung $\Delta V(s\rightarrow l)$ nach

$$\Delta V(s\rightarrow l) = \frac{\Delta H(s\rightarrow l)}{T} \left(\frac{dT}{dp}\right)_{koex} \qquad (3.20)$$

berechnet wurde, ist das durch ein * angedeutet. Eigene Meßwerte sind mit (+) gekennzeichnet. Für die Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten in Gl.(3.19) wird $(\partial\Delta V/\partial T)_p$ geschrieben.

Mit Gl.(3.20) wäre auch eine Berechnung der Schmelzenthalpien aus gegebenen $\Delta V(s\rightarrow l)$ Daten möglich. Es gibt ΔV Messungen von Bridgman an Wismut (47) und Gallium (66) bis 12 kbar. Die Unterschiede zwischen den Schmelzdruckkurven von Wismut nach verschiedenen Autoren führen allerdings zu starken Streuungen der $(dT/dp)_{koex}$ Werte, die eine Berechnung zwecklos erscheinen lassen.

Für Gallium berechnet Bridgman aus seinen ΔV Messungen einen Anstieg der Schmelzenthalpie mit dem Druck. Nach Gl.(3.19) dagegen erhält man eine Abnahme der Schmelzenthalpie. Für Gallium sind sämtliche Summanden der

Gl.(3.19) mit Sicherheit negativ. Man sollte bei der Kalibrierung auf die Berechnung der Schmelzenthalpie nach Clausius-Clapeyron verzichten, weil dabei selbst das Vorzeichen der Änderung der Schmelzenthalpie mit dem Druck offensichtlich unsicher ist.

Gallium

$\Delta Cp(s\rightarrow l)$/ J K^{-1} mol^{-1}	= 1,67	(64)
$(dT/dp)_{koex}$/ K bar^{-1}	= - 1,89·1o^{-3}	(65)
	= - 2,o4·1o^{-3}	(66)
	= - 1,9o·1o^{-3}	(+)
$\Delta H(s\rightarrow l,\ 1\ bar)$/ J mol^{-1}	= 5589	(67)
$\Delta V(s\rightarrow l)$/ cm^3 mol^{-1}	= - o,37o	(68)
$(\partial V^s/\partial T)_p$/ cm^3 K^{-1} mol^{-1}	= o,63·1o^{-3}	(69)
$(\partial V^l/\partial T)_p$/ cm^3 K^{-1} mol^{-1}	= 1,42·1o^{-3}	(7o)
	= 1,368·1o^{-3}	(71)
$(\partial\Delta V/\partial T)_p$/ cm^3 K^{-1} mol^{-1}	= (o,764 ± o,o26)·1o^{-3}	
T(s→l, 1 bar)/ K	= 3o3,o	(66,68)

(3.21) $(\frac{d\Delta H(s\rightarrow l)}{dp})_{koex}$/ cm^3 mol^{-1} =

- (o,o32 ± o,oo2) - o,37o - (o,231 ± o,oo8) =

- (o,633 ± o,o1o) = - (o,o633 ± o,oo1o) J $bar^{-1} mol^{-1}$

Indium

$\Delta Cp(s\rightarrow l)$/ J K^{-1} mol^{-1}	= 2,57	(61)
	= 1,22	(48)
$(dT/dp)_{koex}$/ K bar^{-1}	= 4,9o·1o^{-3}	(49)
	= 5,26·1o^{-3}	(45)
	= 5,78·1o^{-3}	(+)
$\Delta H(s\rightarrow l)$/ J mol^{-1}	= 329o	(5o)

$\Delta V(s \rightarrow l)$/ $cm^3\ mol^{-1}$ = o,398 (51)
= o,375 * (49)
= o,4o3 * (45)
= o,443 * (+)

$(\partial \Delta V/\partial T)_p$/ $cm^3\ K^{-1}\ mol^{-1}$ = $o,2o \cdot 1o^{-3}$ (51)

$T(s \rightarrow l)$/ K 429,8

(3.22) $(\frac{d\Delta H(s \rightarrow l)}{dp})_{koex}$/ $cm^3\ mol^{-1}$ =

(o,1oo ± o,o5o) + (o,4o5 ± o,o34) - o,o86 =

(o,419 ± o,o84) = <u>(o,o419 ± o,oo84) J $bar^{-1} mol^{-1}$</u>

<u>Zinn</u>

$\Delta Cp(s \rightarrow l)$/ J $K^{-1}\ mol^{-1}$ = - 1,26 (61)
= - 1,59 (52)

$(dT/dp)_{koex}$/ K bar^{-1} = $3.42 \cdot 1o^{-3}$ (46)
= $2,89 \cdot 1o^{-3}$ (+)

$\Delta H(s \rightarrow l)$/ J mol^{-1} - 7176 (5o)

$\Delta V(s \rightarrow l)$/ $cm^3\ mol^{-1}$ o,486 * (46)
= o,411 * (+)

$(\partial V^s/\partial T)_p$/ $cm^3\ K^{-1}\ mol^{-1}$ = $1,397 \cdot 1o^{-3}$ (52) S.165
(53)

$(\partial V^l/\partial T)_p$/ $cm^3\ K^{-1}\ mol^{-1}$ = $1,567 \cdot 1o^{-3}$ (59)
= $1,757 \cdot 1o^{-3}$ (6o)

$(\partial \Delta V/\partial T)_p$/ $cm^3\ K^{-1}\ mol^{-1}$ = $(o,265 \pm o,o95) \cdot 1o^{-3}$

$T(s \rightarrow l)$/ K = 5o5,1

(3.23) $(\frac{d\Delta H(s \rightarrow l)}{dp})_{koex}$/ $cm^3\ mol^{-1}$ =

- (o,o45 ± o,oo9) + (o,448 ± o,o38) - (o,134 ± o,o48) =

(o,269 ± o,o95) = <u>(o,o269 ± o,oo95) J $bar^{-1} mol^{-1}$</u>

Wismut

$\Delta Cp(s\rightarrow l)$/ J K^{-1} mol^{-1}	= 3,37	(61)
$(dT/dp)_{koex}$/ K bar^{-1}	= - 2,85•1o^{-3}	(+)
	= - 3,78•1o^{-3}	(45)
	= - 3,14•1o^{-3}	(46)
$\Delta H(s\rightarrow l)$/ J mol^{-1}	= 11 ooo	(5o)
$\Delta V(s\rightarrow l)$/ cm^3 mol^{-1}	= - o,721	(47)
	= - o,71o	(62)
$(\partial V^s/\partial T)_p$/ cm^3 K^{-1} mol^{-1}	= o,86•1o^{-3}	(62)
$(\partial V^l/\partial T)_p$/ cm^3 K^{-1} mol^{-1}	= 2,92•1o^{-3}	(63)
$(\partial \Delta V/\partial T)_p$/ cm^3 K^{-1} mol^{-1}	= 2,o6•1o^{-3}	
$T(s\rightarrow l)$/ K	= 544,4	

(3.24) $\left(\frac{d\Delta H(s\rightarrow l)}{dp}\right)_{koex}$/ cm^3 mol^{-1} =

- (o,11o ± o,o1o) - (o,715 ± o,oo5) - 1,121 =

- (1,946 ± o,o15) = - (o,1946 ± o,oo15) J $bar^{-1}mol^{-1}$

Die Schmelzpeaks der vier Metalle wurden bis etwa 6ooo bar mit einer Heizrate von o,o2 K s^{-1}(1,2 K min^{-1}) aufgenommen. Aus der Änderung der Peakflächen A gegenüber Normaldruck und der Änderung der Schmelzenthalpien nach den Gleichungen (3.21-24) erhält man die Änderung des Kalibrierfaktors K(koex) entlang der Schmelzdruckkurven. Die Schmelzenthalpien, Peakflächen und die Kalibrierwerte K(koex) in der Tabelle 8 sind als auf die jeweiligen Normaldruckwerte bezogene Daten aufgeführt.

Tabelle 8

Auf Normaldruck bezogene Kalibrierwerte K(koex) entlang der Schmelzdruckkurven

p bar	Ga ΔH	Ga A	Ga K(koex)	In ΔH	In A	In K(koex)
1	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
500	0,994	0,966	1,030	1,006	0,989	1,018
1000	0,989	0,937	1,055	1,013	0,978	1,036
2000	0,977	0,900	1,086	1,025	0,956	1,072
3000	0,966	0,880	1,098	1,038	0,934	1,111
4000	0,955	0,867	1,100	1,051	0,925	1,136
5000	0,943	0,857	1,100	1,064	0,930	1,144
6000	0,932	0,847	1,100	1,076	0,939	1,146

p bar	Sn ΔH	Sn A	Sn K(koex)	Bi ΔH	Bi A	Bi K(koex)
1	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
500	1,002	0,991	1,011	0,991	0,980	1,011
1000	1,004	0,981	1,023	0,982	0,962	1,021
2000	1,007	0,963	1,046	0,965	0,931	1,037
3000	1,011	0,950	1,064	0,948	0,901	1,052
4000	1,015	0,936	1,084	0,929	0,871	1,066
5000	1,019	0,924	1,103	0,912	0,845	1,079
6000	1,022	0,913	1,119	0,894	0,822	1,088

Die Kalibrierfaktoren K(koex) sind in Abb. 18 als Funktion des Druckes dargestellt.

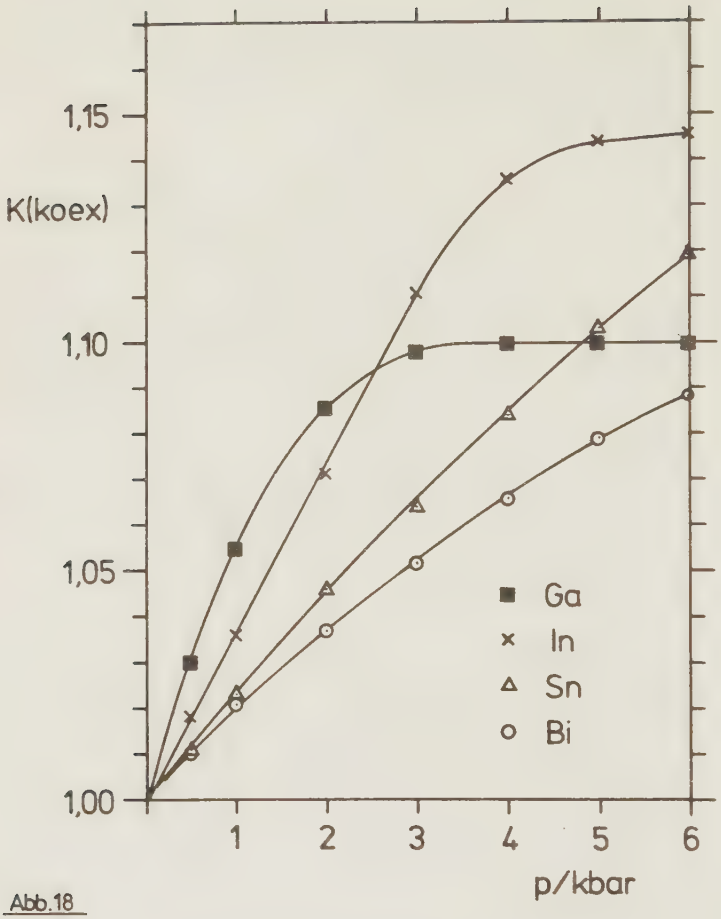

Abb.18

Auf Normaldruck bezogene Kalibrierfaktoren entlang der Schmelzdruckkurven als Funktion des Druckes

3.4.1. Kalibrierfeld

Abb. 18 zeigt unterschiedliche Druckabhängigkeiten der Kalibrierwerte K(koex) bei den einzelnen Metallen. Bis etwa 2 kbar ist die relative Änderung der Werte umso größer, je niedriger die Meßtemperatur ist und entsprechend nehmen sie bei konstantem Druck von Ga bis Bi ab. Bei höheren Drücken findet man ein Abflachen der K(koex) - p Kurven, das umso eher einsetzt, je tiefer die Meßtemperatur ist. Die Werte K(koex) für Ga und In streben mit steigendem Druck konstanten Werten zu. Bei Ga ist dies oberhalb 3000 bar der Fall, bei Indium oberhalb 5500 bar.

Setzt man den absoluten Kalibrierwert bei der Normaldruckschmelztemperatur des Indiums gleich 1,000 ,erhält man die folgenden relativen Kalibrierwerte $K_r(1)$ bei der Normaldruckschmelztemperatur der jeweiligen Metalle

$$K_r(\text{Ga, 1 bar}) = 0{,}887$$
$$K_r(\text{In, 1 bar}) = 1{,}000$$
$$K_r(\text{Sn, 1 bar}) = 1{,}087$$
$$K_r(\text{Bi, 1 bar}) = 1{,}118$$

Zur Vervollständigung wurde eine Messung mit Blei bei 230 bar und 602 K durchgeführt. Unter der Annahme einer von Normaldruckbedingungen bis zu den Meßbedingungen unveränderten Schmelzenthalpie des Blei erhält man

$$K_r(\text{Pb, 230 bar, 602 K}) = 1{,}187$$

Multipliziert man die Normaldruckfaktoren $K_r(i,1)$ mit den jeweiligen Werten von K(i,koex) nach Tabelle 8 und Abb. 18, erhält man Kalibrierwerte $K_r(T,p)$ entlang der gemessenen Schmelzdruckkurven der Metalle, die im Kalibrierfeld, Abb. 19, angegeben sind

$$K_r(T,p) = K_r(i,1) \cdot K(i,koex)$$

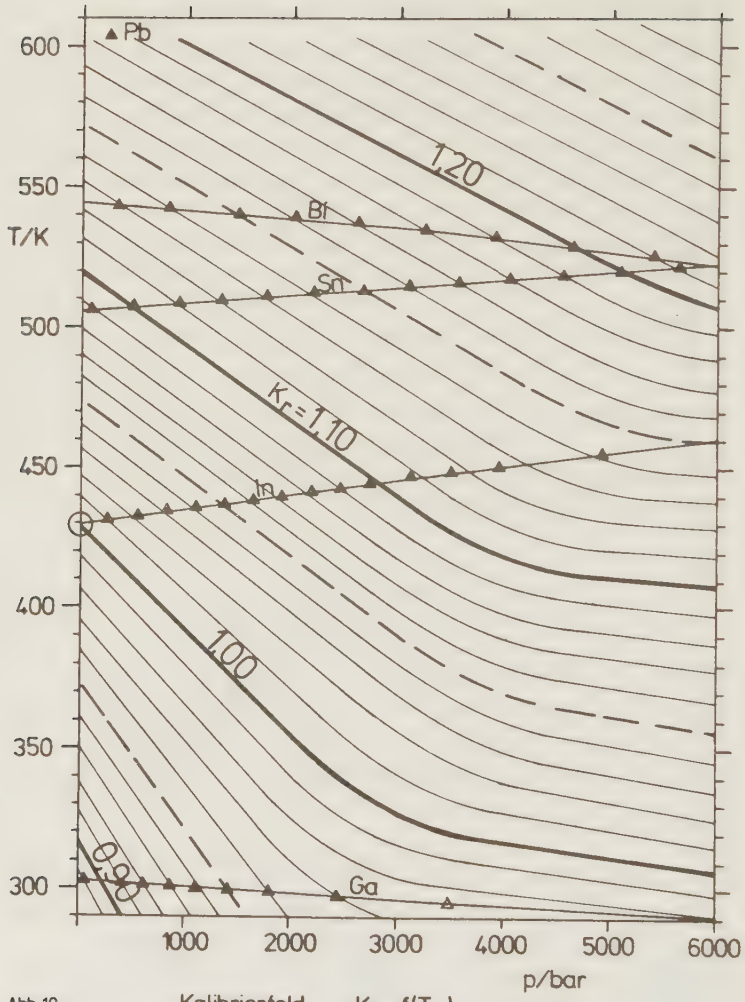

Abb.19 Kalibrierfeld $K_r = f(T,p)$

Die Schmelzdruckkurven von Wismut und Zinn überschneiden sich bei 6000 bar. An diesem Schnittpunkt muß sich auf der Zinn- wie auf der Wismutkurve der gleiche Kalibrierwert ergeben, was bei den vorliegenden Messungen exakt zutrifft.

Im Bereich niedriger Drücke und hoher Temperaturen lassen sich die Punkte gleichen Kalibrierfaktors in Abb. 19 durch Geraden zu Isolinien verbinden. Bei hohen Drücken und tiefen Temperaturen erhält man entsprechend den in Abbildung 18 veranschaulichten Ergebnissen eine veränderte Steigung der Isolinien. Der Bereich verschiebt sich mit steigender Temperatur zu höheren Drücken. Das Abknicken der Isolinien beginnt auf der Galliumkurve bei etwa 2500 bar und auf der Indiumkurve bei etwa 5000 bar. Schließlich laufen die Isolinien nahezu parallel zur Schmelzdruckkurve des Galliums. Diese Faktoren wurden bei der Konstruktion der Isolinien in Abbildung 19 berücksichtigt.

Die Kalibrierfaktoren K_r lassen sich als Funktion des Druckes und der Temperatur anpassen. Zunächst werden die bei konstanten Drücken erhaltenen Werte als Funktion der Temperatur angepaßt. Die Konstanten der auf diese Weise erhaltenen Gleichungen werden dann als Funktion des Drucks angepaßt. K_r berechnet man nach

$$K_r = A + B\,T + C\,T^2 + D\,T^3$$

wobei A, B, C, D kubische Funktionen des Druckes sind.

Die Ergebnisse der Anpassung sind im Anhang 3 gegeben.

Die Druckabhängigkeit der Kalibrierung ist weitgehend allein von den Wärmetransporteigenschaften des die Meßpfännchen umgebenden Druckmediums bestimmt, nicht dagegen

die Temperaturabhängigkeit.

Bei der Kombination eines DSC-1B Reglers mit einem DSC-2 Meßkopf mißt man schon bei Normaldruck in Luft mit steigender Temperatur größer werdende Kalibrierwerte. Die Änderung der Faktoren ist proportional zur Wurzel des Platinwiderstands der Heizer.

Das Meßsignal des DSC Reglers ist im Normalfall streng proportional zur gelieferten Leistung (39) als auch zum Temperaturdifferenzsignal ΔU_{sr}. Bei dem relativ einfach gebauten DSC-1B Regler ist die registrierte Spannung aber nur dann proportional zur gelieferten Heizleistung, wenn sich der Widerstand des Heizers nicht ändert. In den DSC-1B Originalmeßkopf sind zur Vereinfachung der Kalibrierung Heizwiderstände aus Konstantan eingebaut. Dadurch bleibt die der Heizleistung proportionale Meßspannung weitgehend unabhängig von der Meßtemperatur. Im vorliegenden Hochdruckkalorimeter ist aber ein DSC-1B Regler mit einem DSC-2 Meßkopf verbunden, dessen Heizelemente Widerstände aus Platin sind. Die Änderung des Platinwiderstands mit der Meßtemperatur beeinflußt daher die Meßgröße.

Man erhält den Einfluß des Druckmediums auf die Messungen, wenn die Kalibrierwerte der Abbildung 19 $K_r = f(T,p)$ auf die Wurzel des jeweiligen Platinwiderstand $R_{Pt} = f(T,p)$ entsprechend Gl.(3.7) bezogen werden. Der so erhaltene reduzierte Kalibrierwert K_{red} für die Indium-Normaldruckschmelztemperatur wird dabei als Einheit gewählt. Eine Darstellung dieser reduzierten Kalibrierwerte als Funktion von Druck und Temperatur zeigt die Abbildung 2o.

Es sind wieder Isolinien eingezeichnet. Bei Normaldruck zeigt sich nur eine geringe Temperaturabhängigkeit der reduzierten Werte. Mit zunehmendem Druck wird die Kontur der Isolinien immer ausgeprägter. Bei hohen Temperaturen ist die Druckabhängigkeit der Kalibrierung geringer als bei tiefen. Die relative Änderung bis 6ooo bar gegenüber

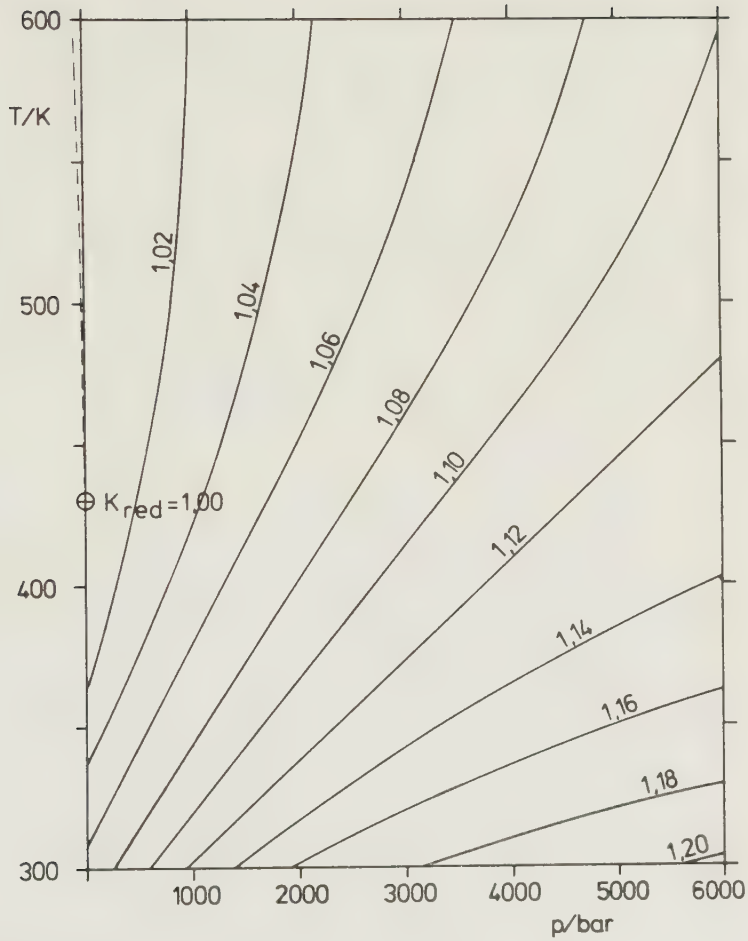

Abb.20 $K_{red} = f(T,p)$

Normaldruck beträgt bei

6oo K	1o %
5oo K	11 %
4oo K	13 %
3oo K	13 %

Takamizawa (7) erhält bei seiner Hochdruck DTA in gewisser Weise ähnliche Ergebnisse. Er hat die Kalibrierung in einem Methyl-Polysiloxan bis 5ooo bar und 55o K durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Kalibrierung sind in Abbildung 21 zusammengefaßt. Auch dort ist die relative Änderung des Faktors bei tiefen Temperaturen größer als bei hohen. Sie beträgt bis 5ooo bar gegenüber Normaldruck bei

5oo K	37 %
4oo K	47 %
3oo K	58 %

Bei der Hochdruck DTA von Takamizawa nehmen die Kalibrierwerte in Abb. 21 bei konstantem Druck mit steigender Temperatur zu. Die reduzierten Werte K_{red} in Abb. 2o dagegen nehmen bei konstantem Druck ab. Dies läßt sich qualitativ so deuten, daß die elektrische Leistung des DSC Heizers mit der Temperatur zunimmt und damit der DSC Anteil an der Kompensierung einer Umwandlung vergrößert werden kann. Bei der Berechnung der reduzierten Kalibrierwerte wurde nur die Tatsache berücksichtigt, daß das aufgezeichnete Meßsignal nicht mehr exakt der tatsächlich gelieferten Heizleistung entspricht. Die Vergrößerung der Heizleistung des Heizer durch den steigenden elektrischen Widerstand ging in die Berechnung nicht ein.

Das Abflachen der Isolinien bei tiefen Temperaturen und hohen Drücken wird von Takamizawa nicht gefunden. Die Erklärung mag in dem Unterschied der verwendeten Silikonöle zu suchen sein. Methyl-Polysiloxane haben einen kleineren Viskositätsdruckkoeffizienten als Phenyl-Methyl-Polysiloxane.

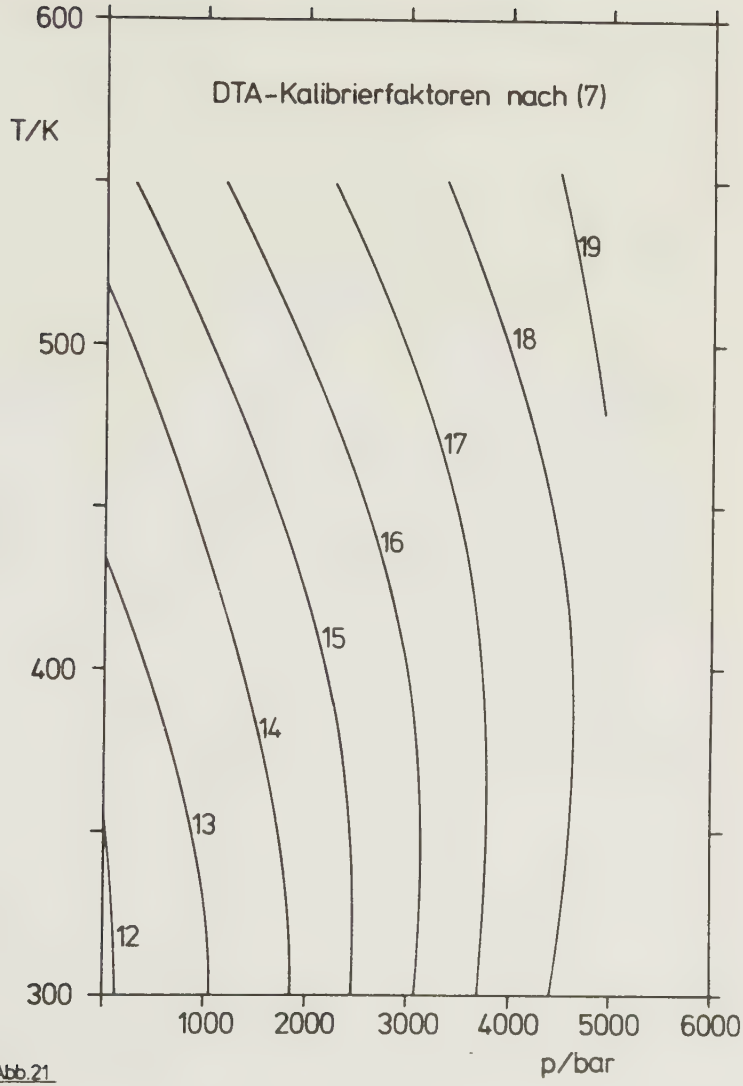
DTA-Kalibrierfaktoren nach (7)
T/K
600
500
400
300
1000
2000
3000
4000
5000
6000
p/bar
12
13
14
15
16
17
18
19

Abb.21

Berechnet man die Viskosität des hier verwendeten Silikonöls als Funktion von Druck und Temperatur nach Gl. 3.37, erhält man die Werte in Abbildung 22. Die Viskosität bei 300 K unter Normaldruck wurde gleich 1 gesetzt.

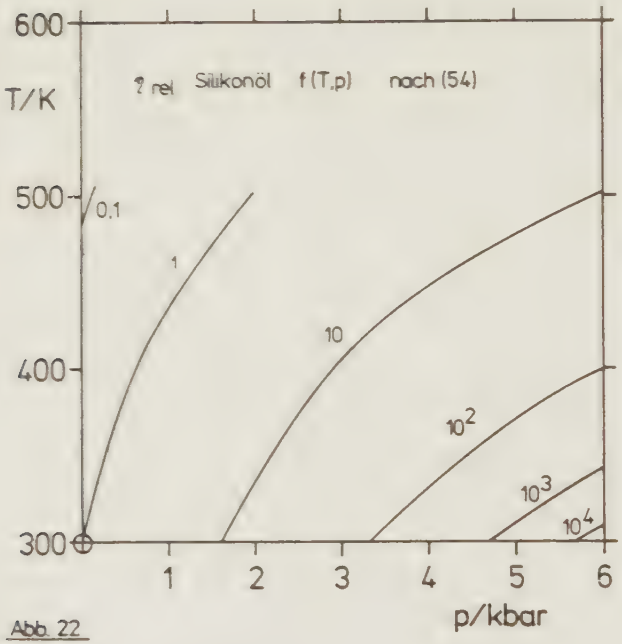

Abb. 22

Man erkennt deutlich, daß der Bereich abknickender Isolinien in Abb. 19 und stark abflachender Isolinien in Abb. 2o dem Bereich extrem hoher Viskosität zugeordnet werden kann, wo kaum noch konvektiver Wärmetransport möglich ist. Die Verkleinerung des konvektiven Wärmetransports kompensiert die Zunahme des Wärmeleitanteils. Damit ist auch eine Erklärung für das Abflachen der Ga- und In-Kurve in der

K(koex) - p Auftragung in Abbildung 18 gegeben.

3.4.2. Berechnung des Kalibrierfeldes

Im folgenden soll eine teilweise Berechnung des reduzierten Kalibrierfeldes versucht werden. Um die Leistung der DSC Heizer richtig einzusetzen, muß die Änderung der Widerstände berücksichtigt werden. Hinzu kommt aber noch die Nichtlinearität der Temperaturabhängigkeit von Platinwiderständen. Bei hohen Temperaturen ist die absolute Widerstandsänderung pro Grad kleiner als bei niedrigen Temperaturen. Bei einer nicht unter Hochdruck betriebenen DSC bedeutet dies lediglich eine kleinere Empfindlichkeit des Gerätes, der thermische Effekt wird etwas verzögert kompensiert, aber er wird voll registriert. Bei Hochdruck-DSC bedeutet eine Änderung der Empfindlichkeit des Reglers eine Verschiebung der Balance zwischen den Anteilen vom Regler und der Umgebung an der Kompensierung einer Umwandlung. Bei Berücksichtigung sowohl der Änderung der Widerstände selbst als auch der Nichtlinearität der Änderung läßt sich der etwas erstaunliche Befund, daß die reduzierten Kalibrierwerte in Abb. 2o mit steigender Temperatur abnehmen, mit Hilfe der Gleichung (2.33),(2.34),(2.36),(3.3) und (3.5) nachvollziehen.

$$(3.25) \qquad \dot{Q}_\eta / \text{ mJ s}^{-1} = o{,}54\ (Gr\ Pr)^{o{,}25}\ \lambda\ A\ \Delta T\ d^{-1}$$

$$d = o{,}o142 \text{ m} \qquad A = 3{,}o4 \cdot 1o^{-4} \text{ m}^2$$

$$Pr\ Gr = d^3\ g\ \rho^2\ \beta\ Cp\ \Delta T\ \eta^{-1}\ \lambda^{-1}$$

Mit den gegebenen geometrischen Daten und Konstanten erhält man

$$Pr\ Gr = 2{,}67 \cdot 1o^{-8}\ \frac{\rho^2\ Cp}{\eta\ \lambda}\ \Delta T$$

Die benötigten Daten sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9

Wärmetransportdaten f(T), p = 1 bar

T/ K	3oo	327	4oo	5oo	55o	
ρ/ kg m^{-3}	99o		9o3	832	8oo	*1
Cp/ J kg^{-1} K^{-1}	1515		2ooo	24oo	26oo	*2
η/ kg m^{-1} s^{-1}	o,o48o	o,o29o	o,oo94	o,oo38	o,oo29	*3
λ/ J m^{-1} K^{-1} s^{-1}	o,148	o,146	o,139	o,127	o,122	*4

*1 berechnet aus der thermischen Ausdehnung (27)
*2 berechnet nach Cp = 147o + 4,6 (T - 288) (54) S.6o
*3 aus (27)
*4 aus (55)

Die Heizleistung des DSC Reglers wird bei steigender Temperatur mit R vergrößert und entsprechend der Nichtlinearität der Temperaturabhängigkeit von R verkleinert. Mit den Daten aus Tabelle 1 für ΔT_{sr}= o,o5o K und den Daten aus Tabelle 9 errechnet man die Temperaturabhängigkeit des DSC Anteils. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1o aufgeführt.

Tabelle 1o

DSC Anteil als Funktion der Temperatur, p = 1 bar

T / K	$\dot{Q}/\Delta T$ /mJ(K•s)$^{-1}$ (λ)	(η)	(DSC)	ΔT_{U_o} / K	ΔT_{sr} / K	$\dot{Q}_{DSC}$ mJ s^{-1}	$\dot{Q}_U$ mJ s^{-1}	$\frac{\dot{Q}_{DSC}}{\dot{Q}_{ges}}$	K_{rel}
3oo	28,oo	14,9o	2oo,o	o,25o	o,o5oo	1o,oo	2,o8	o,828	1,oo
4oo	26,o8	21,62	261,o	o,234	o,o395	1o,31	1,77	o,853	o,97
5oo	24,oo	25,82	316,o	o,23o	o,o333	1o,52	1,56	o,871	o,95

Die letzte Spalte der Tabelle 1o zeigt: Der vom DSC Regler gelieferte Energieanteil vergrößert sich zwischen 3oo und 5oo K um etwa 5 %. Dies stimmt etwa überein mit der Änderung der reduzierten Kalibrierwerte von 1,o64 bei 3oo K auf 1,oo2 bei 5oo K in Abbildung 2o.

Zur Berechnung der Druckabhängigkeit der Kalibrierwerte sind, wie erwähnt, zu wenig Daten vorhanden. Mit dem wenigen, was bekannt ist, soll eine Abschätzung der Änderung des Kalibrierwertes bei 5oo K durchgeführt werden. Die Dichte wird nach einer bei Witt (54) gegebenen Formel berechnet.

$$(3.26)\qquad \rho = \{E_o\left[1-\{\exp\{-\frac{p-1}{E_1}\}+E_2(p-1)\}\right]+D\}(T-273) + \frac{\rho_o}{1-C\lg\frac{B+(p-1)}{B}} \qquad (T/K \text{ und } p/bar)$$

ρ_o = 99o C = o,2131 B = 914,4
E_o = o,3274 E_1 = 831,4 E_2 = -7,59·1o^{-5}
D = -o,865

Die Wärmekapazität wird als druckunabhängig angenommen. Über den Druckeinfluß auf die Viskosität gibt es Messungen von Bridgman (25). Bei Witt (54) ist eine Formel zur Berechnung der Viskosität von Hydraulikölen gegeben.

$$(3.27)\qquad \eta = A\exp\left(\frac{a_o}{a_1+(T-273)}\right)\exp\left\{\left(a_3+a_{44}(p-1)^2\right)\cdot \exp\left(-\frac{(T-273)}{a_5+a_{66}(p-1)^2}\right)+\left(a_7+a_8(p-1)+a_{88}(p-1)^2\right)\right\}(p-1)\}$$

Für ein dem Wacker AS 5o ähnlichen Silikonöl gilt:

A = 1 cP (T/K und p/bar)

a_o = 983,14 a_1 = 192,35 a_3 = 4,o12·1o^{-4}
a_{44} = 3,67·1o^{-11} a_5 = 56,367 a_{66} = -4,o36·1o^{-7}
a_7 = 1,552·1o^{-3} a_8 = -2,622·1o^{-7} a_{88} = 2,1475·1o^{-11}

Nach Gl.(3.27) vergrößert sich bei 5oo K die Viskosität bis 2ooo bar auf das 9,4fache, bis 6ooo bar auf das 95fache des Normaldruckwertes. Die relative Änderung stimmt weitgehend mit den Ergebnissen von Bridgman (25) überein.

Die Wärmeleitfähigkeit von Silikonölen nimmt nach Untersuchungen von Nemzer (56,57) bei einer Temperatur von 473 K bei einer Druckerhöhung auf 2ooo bar um etwa 5o % gegenüber den Normaldruckwerten zu. Nach Bridgman (42) S.314 und Nemzer läßt sich die Wärmeleitfähigkeitszunahme bis 6ooo bar auf etwa das 2,5fache des Normaldruckwertes extrapolieren. Eine Zusammenstellung der teils berechneten teils geschätzten Transportdaten zeigt die Tabelle 11.

Tabelle 11

Transportdaten f(p), T = 5oo K

p/ bar	1	2ooo	6ooo	
ρ/ kg m^{-3}	832	99o	113o	(54)
Cp/ J kg^{-1} K^{-1}	24oo	25oo	25oo	
η/ kg m^{-1} s^{-1}	o,oo38	o,o36	o,36	(54)
λ/ J m^{-1} K^{-1} s^{-1}	o,127	o,19	o,32	(42,56,57)

Die Berechnung nach Gl.(3.25) und (3.5) liefert bei Berücksichtigung der Nichtlinearität der Widerstandsänderung den DSC Anteil als Funktion des Druckes, wie in Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle 12

DSC Anteil als Funktion des Druckes, T = 5oo K

p	$\dot{Q}/\Delta T$ / mJ(K·s)$^{-1}$			ΔT_{U_o}	ΔT_{sr}	$\dot{Q}_{DSC}$	$\dot{Q}_U$	$\frac{\dot{Q}_{DSC}}{\dot{Q}_{ges}}$	$K_{rel.}$
bar	(λ)	(η)	(DSC)	K	K	mJ s^{-1}			
1	24,o	25,8	316	o,23o	o,o333	1o,52	1,56	o,871	1,oo
2ooo	35,5	22	314	o,192	o,o329	1o,31	1,76	o,854	1,o2
6ooo	58,2	2o	311	o,135	o,o313	9,73	2,35	o,8o5	1,o8

Die letzte Spalte in Tabelle 12 zeigt die relative Änderung des Kalibrierfaktors.

Relative Änderung in K_{red}

2000 bar	Abb. 20	1,04
	Tab. 12	1,02
6000 bar	Abb. 20	1,11
	Tab. 12	1,08

Die Abschätzung des Umgebungseinflusses auf die Enthalpiekalibrierung als Funktion des Druckes stimmt in Anbetracht der in der Rechnung gemachten Extrapolationen recht gut mit dem gemessen Einfluß überein.

Das vorgeschlagene Modell, das DSC Meßpfännchen als Wärmeaustauscher aufzufassen und den Wärmestrom vom umgebenden Druckmedium entsprechend zu berechnen, um den Umgebungseinfluß auf die kalorimetrischen Messungen zu erhalten, liefert offensichtlich richtige Ergebnisse, soweit dies mit Literaturdaten überhaupt nachprüfbar ist.

4. Ergebnisse und Literaturvergleich

4.1. Meßsubstanzen

4.1.1. Diamantan

Diamantan wurden nach einem auf Schleyer (96) zurückgehenden Synthesevorschlag in Anlehnung an (97-99) synthetisiert.

Zunächst wird Norbornadien (Bicyclo(2.2.1)hepta-(2,5)-dien) katalytisch dimerisiert. Dieses Produkt, Binor S, siehe Reaktionsschema, wird mit PtO_2 als Katalysator zu Tetrahydro-Binor S hydriert, Struktur unbekannt. Umlagerung dieses Produkts mit $AlBr_3$ in Cyclohexan führt zum Diamantan (Pentacyclo(7.3.1.$1^{4,12}$.$0^{2,7}$.$0^{6,11}$)tetradecan).

$\xrightarrow[BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2]{CoBr_2 \cdot (P(C_6H_5)_3)_2}$

Binor S

$\xrightarrow[CH_3COOH,\ HCl]{H_2,\ PtO_2}$ $C_{14}H_{20}$ $\xrightarrow[C_6H_{12}]{AlBr_3}$

Tetrahydro-Binor S

Diamantan

Die Reaktionen wurden in über $LiAlH_4$ getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Abweichend von (97) wurde die Hydrierung von Binor S nicht unter 14 bar H_2 durchgeführt, sondern lediglich bei einem Überdruck von o,o5 bar. Es wurde dabei allerdings die 1,5fache Katalysatormenge benötigt. Die Ausbeute betrug nach einmaliger Umkristallisation aus n-Pentan 4o% bezogen auf Norbornadien. Die Mutterlauge wurde nicht aufgearbeitet. Nach zweimaligem Sublimieren bei Normaldruck beträgt die mit DSC bestimmte Reinheit 99,87 %. Der aus Hochdruckmessungen auf Normaldruck extrapolierte Schmelzpunkt beträgt 516,7 K.

4.1.2. Polyethylen

Das untersuchte Polyethylen war eine Probe von Dr.U.Leute von der Universität Ulm. Es handelte sich um ein lineares Produkt mit 3 CH_3-Gruppen pro 1ooo CH_2- Einheiten. Die mittlere Molmasse beträgt $\overline{M_n}$ = 44 ooo g mol^{-1}. Nach Kristallisation bei 5,7 kbar beträgt die Dichte ρ = o,992 g cm^{-3}, was einer Kristallinität von 96% entspricht (1o4).

Es handelte sich um eine Laborprobe der BASF mit einer symmetrischen Molgewichtsverteilung mittlerer Breite. Nähere Angaben waren nicht zu erhalten.

4.2. Diamantan

Diamantan zeigt bei Normaldruck zwei fest-fest Umwandlungen, von der Phase s_{III} nach s_{II} bei 412,6 K und von der Phase s_{II} nach s_I bei 44o,8 K. Die Phase s_I schmilzt bei 516,7 K. Der Übergang ($s_{III} \rightarrow s_{II}$) ist sehr scharf, während die Rekristallisation ($s_{II} \rightarrow s_{III}$) ein deutlich breiteres Signal ergibt. Der Peak der Umwandlung von der Phase s_{II} zur plastischen Phase s_I ist breiter als der ($s_{III} \rightarrow s_{II}$) Übergang und zeigt eine Rundung der Peakspitze. Die Rekristallisation ($s_I \rightarrow s_{II}$) erfolgt dagegen schlagartig.

Das Schmelzen erfolgt ohne Besonderheiten, das Erstarren dagegen ist bemerkenswert. Erstens tritt praktisch keine Unterkühlung auf, und zweitens ist der Erstarrungspeak mindestens genauso breit wie der Schmelzpeak, die Substanz kristallisiert sehr langsam.

Mit steigendem Druck nimmt die Umwandlungstemperatur aller Phasenübergänge stark zu. Beim Phasenübergang ($s_{II} \rightarrow s_I$) ändert sich mit steigendem Druck entlang der Koexistenzlinie nur wenig an der Peakform und am Rekristallisationsverhalten.

Entlang der Phasenlinie ($s_{III} \rightarrow s_{II}$) wird dagegen mit steigendem Druck die Rekristallisation immer schwieriger. Oberhalb etwa 3ooo bar ist ein mindestens einstündiges Tempern etwa 7o K unterhalb der Umwandlungstemperatur erforderlich, um ein scharfes Umwandlungssignal zu erhalten. Die anfangs scharfen Peaks werden mit zunehmendem Druck auf der Koexistenzlinie immer breiter und haben schließlich die Form einer Glocke, siehe Abbildung 23.
Bei 114o und bei 3oo5 bar wurden in einigen Fällen Doppelpeaks erkennbar, etwa o,7 bzw. 1,o K unterhalb der sonst beobachteten Temperatur trat als deutliche Schulter ein zweiter Peak auf. Bei 354o und 462o bar erhält man beim Aufheizen der Probe direkt nach der Rekristallisation eine um 1,8 bzw. 1,9 K niedrigere

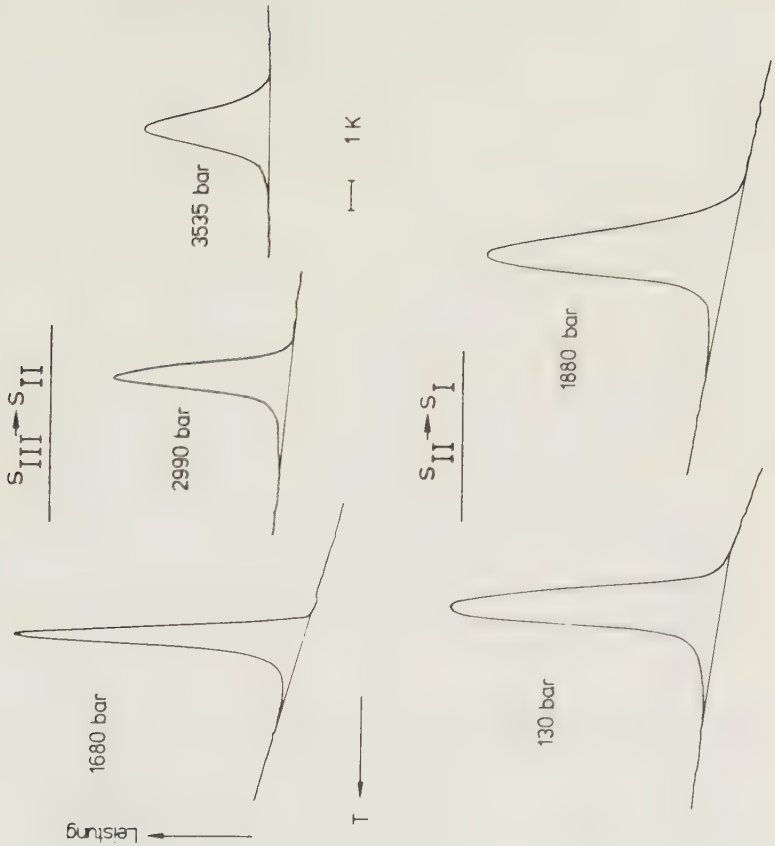

Abb. 23 Originalpeaks der fest-fest Umwandlungen in Diamantan

Umwandlungstemperatur im Vergleich zu dem nach dem oben beschriebenen Tempern erhaltenen Umwandlungspunkt. Es wurden dabei keine Ansätze von Doppelpeaks beobachtet. Spinella et al.(1o3) berichten, daß man die ($s_{II} \rightarrow s_{III}$) Umwandlung bei sehr schneller Kühlung unter Normaldruck in zwei thermische Effekte teilen kann. Clark et al.(1o6) konnten zeigen, daß die ($s_{III} \rightarrow s_{II}$) Umwandlung durch Zugabe von wenigen Prozenten Diamantan-2-ol in zwei gleich große Umwandlungen gespalten wird.

Die Phasenumwandlungsenthalpien $\Delta H(s_{III} \rightarrow s_{II})$ bei den je nach thermischer Vorbehandlung unterschiedlichen Temperaturen unterscheiden sich nur wenig. Der tieferen Temperatur kann zwar ein um 1 % niedrigerer ΔH-Wert zugeordnet werden, bei einem mittleren Fehler der Messungen von 2,6 % ist dies jedoch kein signifikanter Unterschied.

Auf die langsame Kristallisation des Diamantan wurde bereits hingewiesen. Dementsprechend erhält man entlang der Schmelzdruckkurve nur dann scharfe Peaks, wenn die Probe nach dem Erstarren bis in die Phase s_{III} abgekühlt wurde. Die Peakfläche und die Schmelztemperatur sind unabhängig von der thermischen Vorbehandlung.

4.2.1. Phasendiagramm und Umwandlungsenthalpien ΔH

Auf den nächsten Seiten sind die erhaltenen Meßergebnisse zusammengefaßt. Tabelle 13 gibt die gemessenen Umwandlungstemperaturen als Funktion des Druckes, Tabelle 14 zeigt die entlang der Koexistenzlinien gemessenen Umwandlungsenthalpien. Die angegebenen Daten sind Mittelwerte aus je 5 bis 8 Messungen. Abbildung 24 zeigt das Phasendiagramm von Diamantan und Abbildung 25 ist eine Darstellung der Phasenumwandlungsenthalpien als Funktion des Druckes auf den Koexistenzlinien.

Die Umwandlungstemperaturen der vielleicht nach einem anderen Mechanismus kristallisierten Phase s_{III} sind in die Tabelle 13 und die Abbilung 24 mit aufgenommen.

Tabelle 13

Phasendiagramm von Diamantan

p	$T(s_{III} \rightarrow s_{II})$	p	$T(s_{II} \rightarrow s_{I})$	p	$T(s_{I} \rightarrow l)$
bar	K	bar	K	bar	K
1	412,5	3	441,1	23	518,9
56o	434,6	13o	448,o	45	523,o
114o	457,o/456,3	67o	48o,2	125	533,1
17oo	478,o	1315	514,5	19o	541,5
223o	498,3	187o	543,5	295	555,2
253o	5o9,o	192o	547,o	32o	556,7
3oo5	527,3/526,3	2485	574,2	385	565,2
354o	547,2/545,4	2785	589,3	395	566,3
462o	586,o/584,1			48o	578,o
				49o	579,o
± 7	± o,6	± 7	± o,6	± 7	± o,6

Nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurden für die Koexistenzlinien folgende Ausgleichsfunktionen berechnet.

(4.1) $s_{III} \rightarrow s_{II}$

$$T/K = 412,6 + 39,3 \cdot 1o^{-3}\ p/bar - o,372 \cdot 1o^{-6}\ (p/bar)^2$$

(4.2) $s_{II} \rightarrow s_{I}$

$$T/K = 44o,8 + 59,1 \cdot 1o^{-3}\ p/bar - 2,12o \cdot 1o^{-6}\ (p/bar)^2$$

(4.3) $s_{I} \rightarrow l$

$$T/K = 516,7 + 129 \cdot 1o^{-3}\ p/bar - 5,ooo \cdot 1o^{-6}\ (p/bar)^2$$

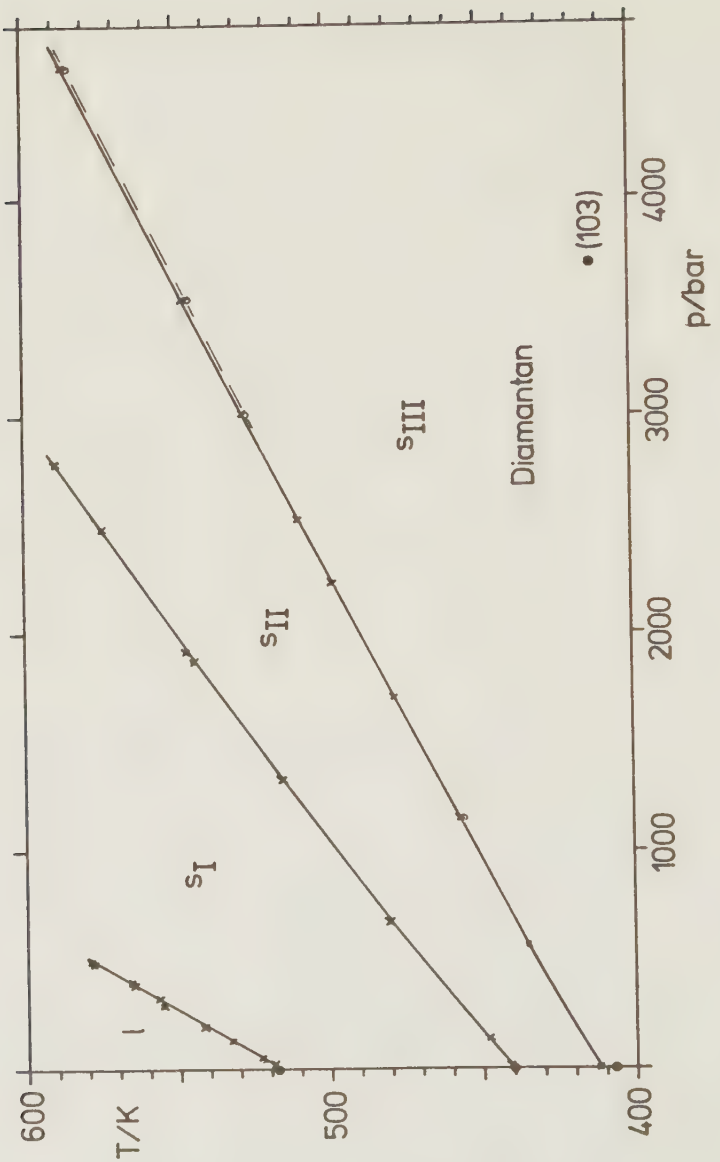

Abb. 24 Phasendiagramm von Diamantan

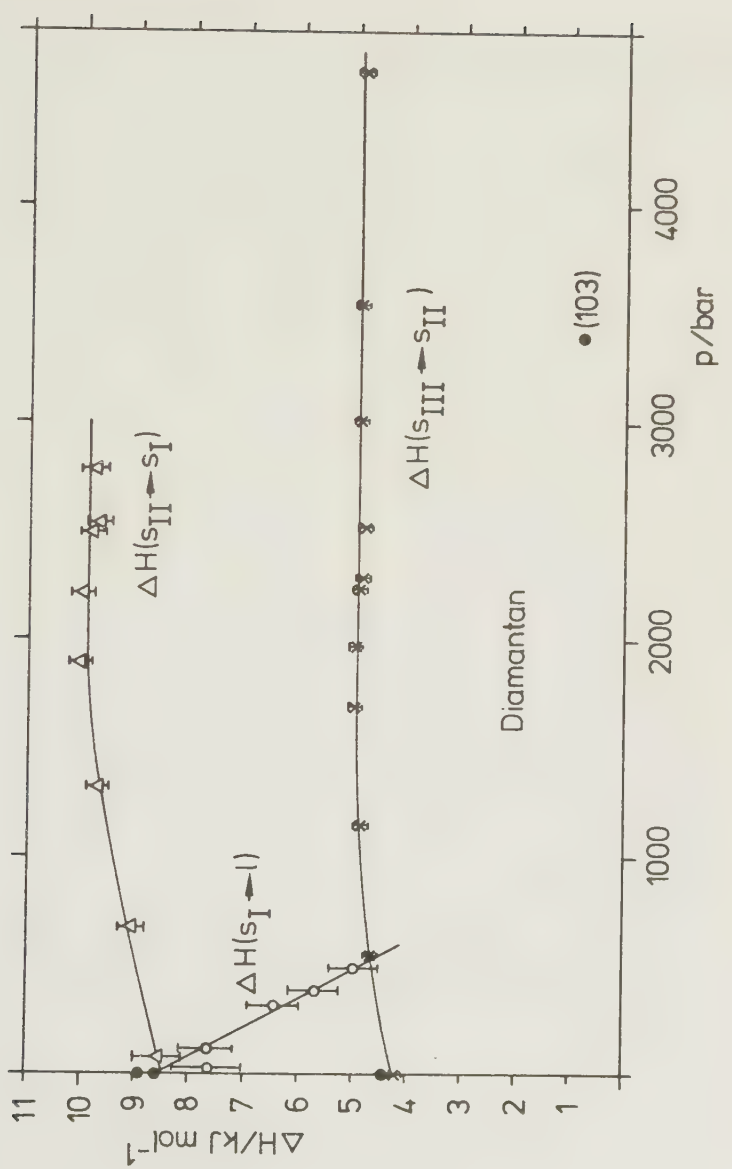

Abb. 25 Phasenumwandlungsenthalpien von Diamantan

Tabelle 14

Umwandlungsenthalpien von Diamantan

p	$\Delta H(s_{III} \rightarrow s_{II})$	p	$\Delta H(s_{II} \rightarrow s_{I})$	p	$\Delta H(s_{I} \rightarrow l)$
bar	kJ mol^{-1}	bar	kJ mol^{-1}	bar	kJ mol^{-1}
2o	4,2o	7o	8,54	23	7,62
56o	4,67	67o	9,o6	125	7,65
114o	4,86	1315	9,74	3o5	6,44
17oo	5,o3	187o	1o,o6	385	5,68
197o	5,oo	221o	1o,o2	485	4,97
223o	4,93	2485	9,84		
2285	4,86	2785	9,8o		
252o	4,81				
3oo5	4,89				
354o	4,9o				
462o	4,92				
	$q_{gg} = \pm 2,6\%$		$q_{gg} = \pm 3,4\%$		$q_{gg} = \pm 8\ \%$

Im Phasendiagramm, Abb. 24, sind die starken Erhöhungen der Umwandlungstemperaturen mit dem Druck zu erwähnen. Die Schmelzdruckkurve hat eine Anfangssteigung von 129 K pro 1ooo bar. Die Phasenlinien divergieren. Der Existenzbereich der festen Phasen vergrößert sich mit steigendem Druck, wobei dieser Effekt bei der Phase s_I am stärksten ausgeprägt ist.

Auffallend bei der Darstellung der Umwandlungsenthalpien als Funktion des Druckes, Abb. 25, ist die sehr starke Abnahme der Schmelzenthalpie. Bei einem Druck von nur 5oo bar ist der Wert um 45 % gegenüber dem bei Normaldruck gesunken.

Die Phasenumwandlungsenthalpien bei den fest-fest Umwandlungen nehmen in beiden Fällen zunächst leicht zu, beim ($s_{III} \rightarrow s_{II}$) Übergang um 13 %, beim ($s_{II} \rightarrow s_{I}$) Übergang

um 17 %. Eine Kurve, die streng den gemessenen Mittelwerten der Umwandlungsenthalpien folgte, ergäbe entlang der $\Delta H(s_{III} \rightarrow s_{II})$ - p Kurve ein leichtes Maximum bei 18oo bar und ein leichtes Minimum bei 25oo bar. Die Abweichungen der Extremwerte von der eingezeichneten mittleren Kurve, die für Drücke oberhalb 15oo bar konstante Umwandlungsenthalpien angibt, betragen nur etwa 2 % und liegen damit gerade noch im Bereich des mittleren Meßfehlers. Eine entsprechende Argumentation gilt für das leichte Maximum in der $\Delta H(s_{II} \rightarrow s_{I})$ - p Kurve bei etwa 21oo bar. Im Rahmen der Meßfehler ist die $(s_{II} \rightarrow s_{I})$ Umwandlungsenthalpie oberhalb 2ooo bar konstant.

Die Werte der in die Abbildung eingezeichneten mittleren Kurven sind in der Tabelle 16 aufgeführt.

Extrapoliert man die Meßergebnisse auf Normaldruck, ist ein begrenzter Literaturvergleich der Ergebnisse möglich.

$T(s_{III} \rightarrow s_{II})$ / K	415	4o7,22	412,6
$T(s_{II} \rightarrow s_{I})$ / K	447	44o,43	44o,8
$T(s_{I} \rightarrow l)$ / K	524	517,92	516,7
$\Delta H(s_{III} \rightarrow s_{II})$ / kJ mol^{-1}	4,48	4,445	4,37
$\Delta H(s_{II} \rightarrow s_{I})$ / kJ mol^{-1}	7,66	8,96	8,48
$\Delta H(s_{I} \rightarrow l)$ / kJ mol^{-1}	9,o	8,65	8,57
	(1o2)	(1o3)	(+)

Innerhalb der gegebenen Fehlergrenzen gibt es weitgehend Übereinstimmung zu den neueren Daten von Spinella et al. (1o3). Nur bei der Umwandlungstemperatur $T(s_{III} \rightarrow s_{II})$ gibt es eine Abweichung von 5 K und der Unterschied bei der Umwandlungsenthalpie $\Delta H(s_{II} \rightarrow s_{I})$ liegt außerhalb des von den Fehlergrenzen der eigenen Messungen gegebenen Bereiches. Die in der vorliegenden Arbeit im ganzen etwas niedrigeren Umwandlungsenthalpien sind sicherlich nicht auf Verunreinigungen zurückzuführen. Die Reinheit des Diamantan wird in

(1o3) mit 99,91 % angegeben, der Reinheitsgrad der eigenen Probe beträgt 99,87 %, s.o. Die Literaturdaten nach (1o3) sind in die Abbildungen 24 und 25 als gefüllte Kreise eingezeichnet.

4.2.2. Umwandlungsentropien ΔS und -volumina ΔV

Auf einer Koexistenzlinie gilt

$$(4.4) \qquad \Delta S_i = \frac{\Delta H_i}{T}$$

Aus den Meßwerten nach Tabelle 14 und den Umwandlungstemperaturen nach den Gl.(4.1.-4.3.) werden die Umwandlungsentropien ΔS_i berechnet. Sie sind in Tabelle 15 aufgeführt und in Abbildung 26 als Funktion des Druckes dargestellt.

Mit der verallgemeinerten Clausius-Clapeyron Beziehung lassen sich aus den oben erhaltenen ΔS Daten und den ersten Ableitungen der Gl.(4.1.-4.3.) die Phasenumwandlungsvolumina ΔV berechnen.

$$(4.5) \qquad \Delta V_i = \Delta S_i \; (dT/dp)_{koex}$$

Die Umwandlungsvolumina sind in Tabelle 15 aufgeführt und in Abbildung 27 als Funktion des Druckes dargestellt.

Die eingezeichneten mittleren Kurven im ΔS - p Diagramm, Abb. 26, und im ΔV - p Diagramm, Abb. 27, sind aus den mittleren ΔH - p Kurven der Abb. 25 berechnet. Zusätzlich wurden in die Abbildungen mit Literaturdaten (1o3) und mit den Gleichungen (4.1.-4.3.) berechnete Werte aufgenommen. Sie sind wieder als gefüllte Kreise gekennzeichnet.

Tabelle 15

Phasenumwandlungsentropien und -volumina von Diamantan

$(s_{III} \rightarrow s_{II})$			$(s_{II} \rightarrow s_{I})$			$(s_{I} \rightarrow l)$		
p	ΔS	ΔV	p	ΔS	ΔV	p	ΔS	ΔV
bar	$\frac{J}{mol \cdot K}$	$\frac{cm^3}{mol}$	bar	$\frac{J}{mol \cdot K}$	$\frac{cm^3}{mol}$	bar	$\frac{J}{mol\ K}$	$\frac{cm^3}{mol}$
2o	1o,45	4,11	7o	19,19	11,28	23	14,66	18,87
56o	1o,75	4,18	87o	18,9o	1o,63	125	14,35	18,47
114o	1o,64	4,o9	1315	18,92	1o,13	3o5	11,59	14,6o
17oo	1o,52	4,oo	187o	18,46	9,43	385	1o,o4	12,57
197o	1o,23	3,87	221o	17,86	8,88	485	8,6o	1o,68
223o	9,89	3,72	2485	17,13	8,32			
2285	9,71	3,65	2785	16,65	7,88			
252o	9,44	3,53						
3oo5	9,27	3,44						
354o	8,95	3,28						
462o	8,39	3,o1						
q_{gg} =	2,6%	2,8%		3,4%	3,6%		8 %	8,3%

Zur Fehlerbetrachtung siehe Kap. 4.4.

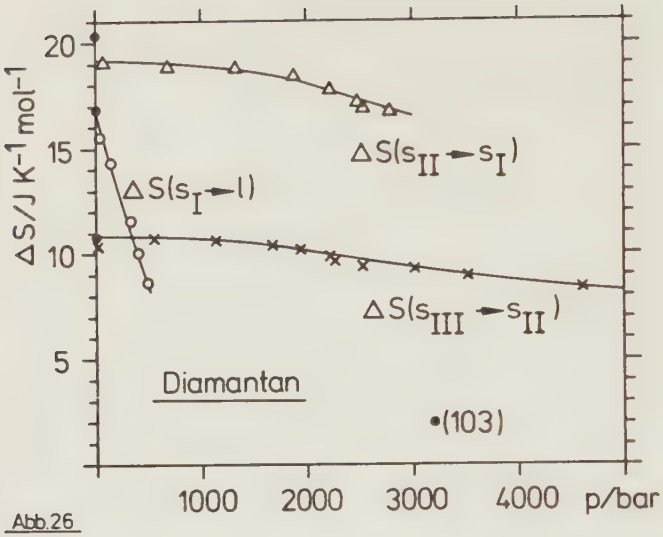
ΔS/J K⁻¹ mol⁻¹
20
15
10
5
ΔS(s_II → s_I)
ΔS(s_I → l)
ΔS(s_III → s_II)
Diamantan
•(103)
1000
2000
3000
4000
p/bar

Abb.26

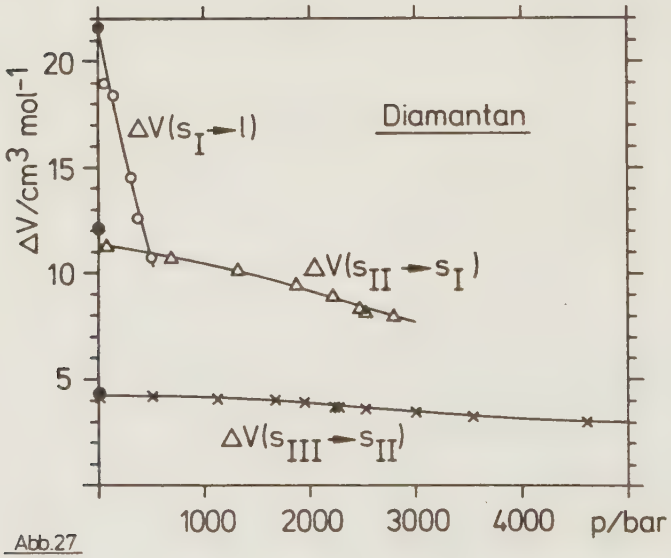
ΔV/cm³ mol⁻¹
20
15
10
5
ΔV(s_I → l)
Diamantan
ΔV(s_II → s_I)
ΔV(s_III → s_II)
1000
2000
3000
4000
p/bar

Abb.27

Der Vergleich der auf Normaldruck extrapolierten Werte für ΔS und ΔV mit den Daten von Spinella (1o3) ist mit Ausnahme der ($s_{II} \rightarrow s_I$) Umwandlung zufriedenstellend.

Die Abnahme der Phasenumwandlungsgrößen des Schmelzvorgangs bei steigendem Druck ist bei den $\Delta S(s \rightarrow l)$ und $\Delta V(s \rightarrow l)$ Werten noch deutlicher als bei den $\Delta H(s \rightarrow l)$ Daten selbst. Bis 5oo bar nimmt gegenüber Normaldruck die Schmelzentropie um 5o % und das Umwandlungsvolumen um 52 % ab.

Auch bei den fest-fest Umwandlungen nehmen die Umwandlungsentropien und -volumina mit steigendem Druck ab. Oberhalb etwa 15oo bar beobachtet man eine Beschleunigung der abnehmenden Tendenz.
Bis 3ooo bar nehmen die Umwandlungsvolumina beim ($s_{III} \rightarrow s_{II}$) Übergang um 17 % ab, beim ($s_{II} \rightarrow s_I$) Übergang um 32 %. Bis zum Ende des Meßbereichs, hier 5ooo bar, nimmt der Volumeneffekt auf der ($s_{III} \rightarrow s_{II}$) Koexistenzlinie um insgesamt 3o % ab.

Eine Zusammenstellung aller gemittelten Umwandlungsdaten entsprechend den in den Abbildungen 24-27 gezeichneten Kurven ist in der Tabelle 16 gegeben.

Die angegebenen Fehlergrenzen sind die Vertrauensbereiche der Ausgleichsfunktionen für eine statistische Sicherheit von 99 %. Die in den Tabellen 13-15 gegebenen Fehlergrenzen beziehen sich auf die Vertrauensbereiche der einzelnen Meßpunkte, siehe Kap. 4.4.

Tabelle 16

Phasenumwandlungsdaten von Diamantan

p / bar	T / K	ΔH / kJ mol^{-1}	ΔS / J K^{-1} mol^{-1}	ΔV / cm^3 mol^{-1}
	$(S_{III} \rightarrow S_{II})$			
1	412,6	4,37	1o,84	4.26
5oo	432,2	4,68	1o,82	4,21
1ooo	451,5	4,86	1o,76	4,15
15oo	47o,7	4,95	1o,52	4,o2
2ooo	489,7	4,95	1o,11	3,82
25oo	5o8,5	4,95	9,73	3,64
3ooo	527,2	4,95	9,39	3,48
4ooo	563,8	4,95	8,78	3,19
5ooo	599,8	4,95	8,25	2,94
q_{gg} =		± 1,o %	± 1,o%	± 1,1 %
	$(S_{II} \rightarrow S_{I})$			
1	44o,8	8,48	19,23	11,36
5oo	469,8	8,98	19,11	1o,89
1ooo	497,8	9,42	18,92	1o,38
15oo	524,7	9,78	18,65	9,84
2ooo	55o,5	9,93	18,o5	9,14
25oo	575,3	9,93	17,27	8,38
3ooo	599,o	9,93	16,56	7,68
q_{gg} =		± 1,5 %	± 1,5 %	± 1,6 %
	$(S_{I} \rightarrow l)$			
1	516,8	8,57	16,58	21,39
1oo	529,6	7,82	14,77	18,91
2oo	542,3	7,o7	13,o4	16,56
3oo	555,o	6,31	11,37	14,32
4oo	567,5	5,56	9,8o	12,25
5oo	58o,o	4,82	8,31	1o,31
q_{gg} =		± 4,4 %	± 4,5 %	± 4,7 %

4.3. Polyethylen

Nach Untersuchungen von Bassett (91,92) wandelt sich bei hohen Drücken die orthorhombische Phase s_I des linearen Polyethylen vor Erreichen der Schmelztemperatur in eine hexagonale Phase s_{II} um. Die Lage des Tripelpunkts zwischen den Phasen s_I, s_{II} und l ist abhängig von der Molmasse und der Molmassenverteilung des Polymeren. Je höher die Molmasse und je schmaler die Massenverteilung ist, desto tiefer liegen Tripelpunktsdruck und -temperatur. Die gemessene Schmelztemperatur unterhalb des Tripelpunkts ist abhängig davon, ob die Probe unter dem Meßdruck kristallisiert wurde, oder bei Drücken oberhalb des Tripelpunkts. Die Kristallisation des Polymeren in der hexagonalen Phase s_{II} ist nahezu vollständig. Das Polyethylen zeigt anschließend eine deutlich höhere Schmelztemperatur bei Drücken unterhalb des Tripelpunkts, als eine unter Meßdruck $p < p_{trp}$ kristallisierte Probe, was natürlich eine Folge des größeren Kristallinitätsgrades ist. In gleicher Weise vergrößert sich die gemessene Schmelzenthalpie, weil nur der kristalline Anteil der Probe schmilzt.

Die Proben wurden bei 5ooo bar und 52o K in der Phase s_{II} kristallisiert, etwa 1o bis 15 Minuten dort belassen, anschließend bei 5oo bis 51o K, unterhalb der ($s_{II} \rightarrow s_I$) Umwandlung, für etwa 3o bis 4o Minuten getempert. Nach dieser Vorbehandlung erhält man reproduzierbar eine Kristallinität des Polyethylen von 96 % (1o4).

Der Schmelzpeak des Polyethylen ist bei $p < p_{trp}$ sehr breit, die Umwandlung erstreckt sich über einen Bereich von 15 bis 2o K. Den dilatometrischen Auswertungen von Dollhopf (1o1) liegt ein etwa doppelt so großer Umwandlungsbereich zugrunde. Nach DSC Messungen, die bereits 12o K unterhalb der Phasenumwandlung begannen, kann ein so großer Umwandlungsbereich ausgeschlossen werden. Peaks, die breiter sind als 15 bis 2o K,konnten nicht beobachtet werden.

Als Umwandlungstemperatur wurde das Peakmaximum festgelegt, was etwa dem Schmelzende entspricht.

Oberhalb des Tripelpunkts wird die Auswertung komplizierter, weil der große, steile Peak der fest-fest Umwandlung ($s_I \rightarrow s_{II}$) und der kleine, breite Schmelzpeak ($s_{II} \rightarrow l$) überlappen. Auch bei 5,9 kbar ist keine vollständige Trennung der Peaks erreicht, siehe Abbildung 28. Zur Bestimmung der Peakbasislinie der Doppelpeaks wurde eine harmonische Verbindung der vor der Phasenumwandlung gemessenen Grundlinie mit der nach dem Peak vorausgesetzt. Dabei wurden nicht lineare Grundlinien zu konkaven oder konvexen Peakbasislinien verlängert. Die Aufteilung der Doppelpeaks in die Einzelanteile erfolgte nach einem in (1o5) beschriebenen Verfahren.

4.3.1. Phasendiagramm und Umwandlungsenthalpien ΔH

Die in den folgenden Tabellen gegebenen Daten sind Mittelwerte aus je 6 Messungen. Die Tabelle 17 zeigt die bei verschiedenen Drücken gemessenen Umwandlungstemperaturen. In Klammern sind auch drei Meßpunkte aufgeführt von Proben, die unter einem Meßdruck $p < p_{trp}$ kristallisiert wurden.

In Tabelle 18 sind die entlang der Koexistenzlinien gemessenen Phasenumwandlungsenthalpien zusammengestellt. Die im Vergleich zu Tabelle 17 geringere Zahl von Meßpunkten erklärt sich daraus, daß nahe beeinander liegende Meßpunkte zusammengefaßt wurden und daß nicht jeder Peak, der die Festlegung der Umwandlungstemperatur erlaubt, zur Bestimmung von Umwandlungsenthalpien herangezogen werden kann.

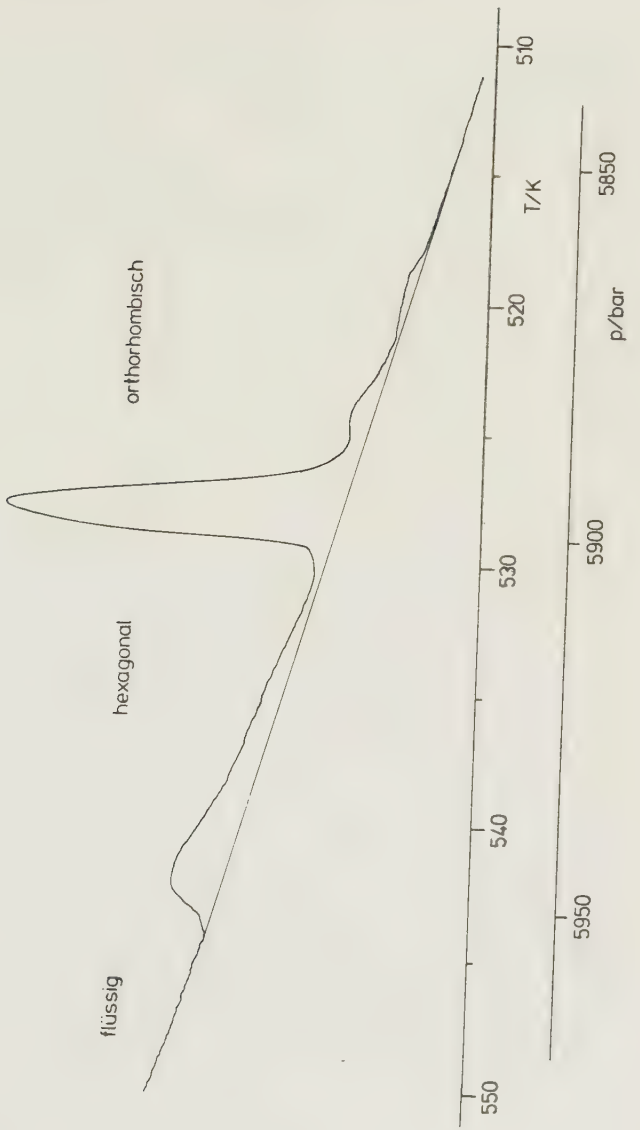

Abb. 28 DSC Peak von Polyethylen

Tabelle 17

Phasendiagramm von Polyethylen

p	T/ K		
bar	$(s_I \rightarrow l)$	$(s_I \rightarrow s_{II})$	$(s_{II} \rightarrow l)$
24o	(413,5)		
153o	455,o		
249o	(468,9)		
269o	(472,9)		
289o	483,1		
368o		496,1	
37oo			497,7
453o		5o8,5	
4555			515,5
5o65		515,5	
5o95			525,4
5135		516,7	
516o			526,8
5385		52o,3	
5435			532,6
565o		523,6	
567o			536,5
5895		526,5	
5945			541,9
± 1o	± 1,o	± 1,o	± 1,o

Das Phasendiagramm ist in Abbildung 29 dargestellt. Für die Koexistenzlinien lassen sich die drei folgenden Ausgleichsparabeln berechnen.

(4.6) $s_I \rightarrow l$ (1 bar < p < 3450 bar)

$$T/K = 415{,}3 + 28{,}76 \cdot 10^{-3}\ p/bar - 1{,}833 \cdot 10^{-6}\ (p/bar)^2$$

(4.7) $s_I \rightarrow s_{II}$ (3450 bar < p < 6000 bar)

$$T/K = 434{,}2 + 18{,}73 \cdot 10^{-3}\ p/bar - 0{,}517 \cdot 10^{-6}\ (p/bar)^2$$

(4.8) $s_{II} \rightarrow l$ (3450 bar < p < 6000 bar)

$$T/K = 415{,}4 + 23{,}93 \cdot 10^{-3}\ p/bar - 0{,}446 \cdot 10^{-6}\ (p/bar)^2$$

Tabelle 18

Umwandlungsenthalpien bezogen auf eine Kristallinität von 100 % und die Molmasse der CH_2-Einheit

p	ΔH/ kJ (mol CH_2)$^{-1}$		
bar	($s_I \rightarrow l$)	($s_I \rightarrow s_{II}$)	($s_{II} \rightarrow l$)
1530	4,02		
2890	4,12		
3670		3,05	1,29
5110		3,46	1,26
5410		3,58	1,19
5920		3,40	1,26

± 2σ $\quad a_{gg} = \pm 8$ %

Die Werte sind in Abbildung 30 als Funktion des Druckes aufgetragen.

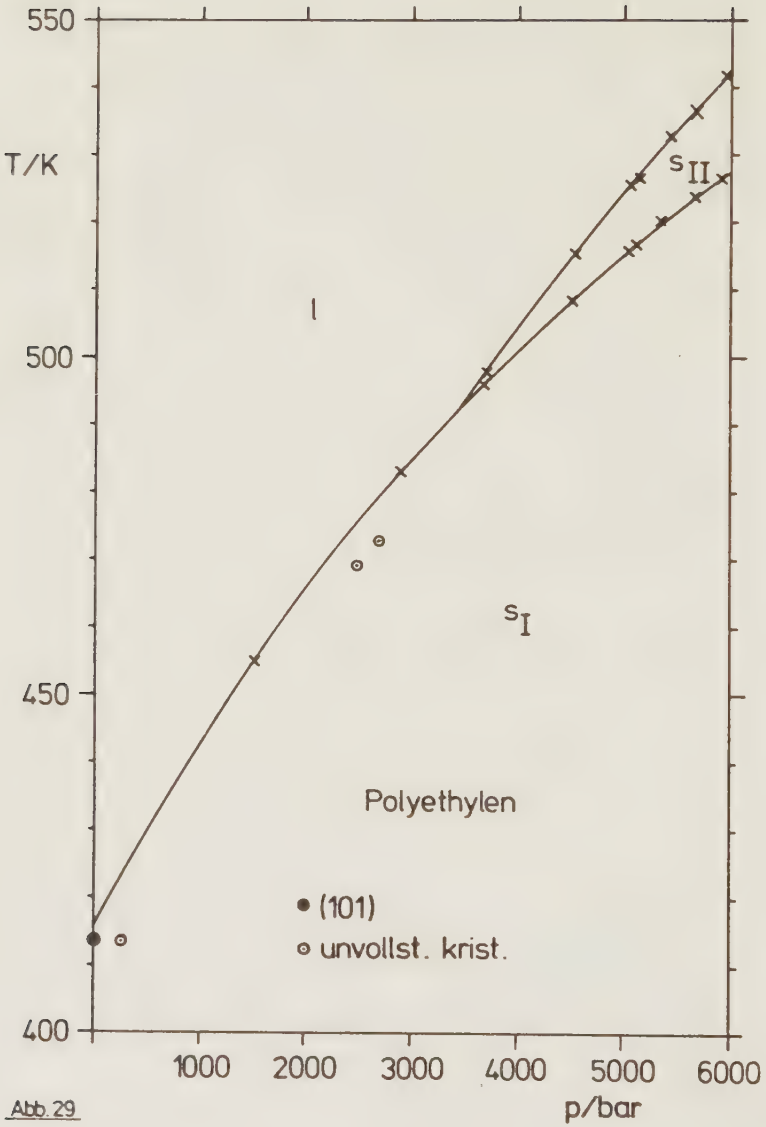
550
T/K
500
450
400
1000
2000
3000
4000
5000
6000
p/bar
I
s_{II}
s_I
Polyethylen
• (101)
o unvollst. krist.

Abb. 29

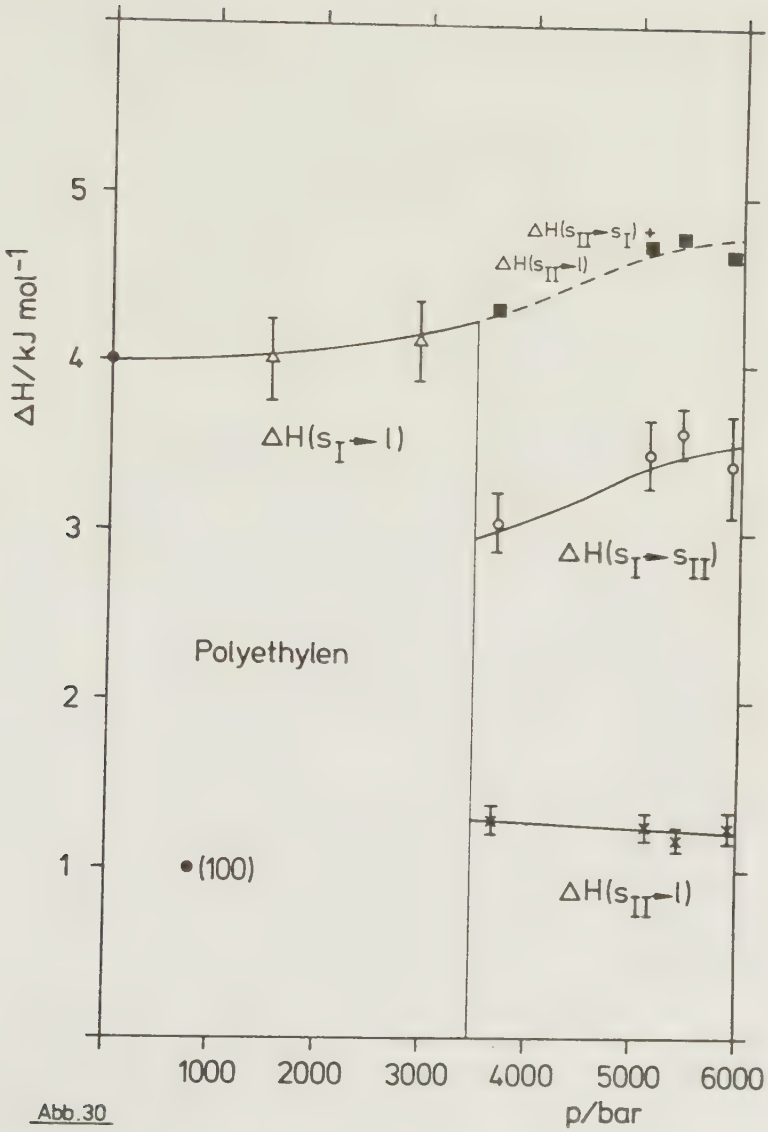
ΔH/kJ mol⁻¹
5
4
3
2
1
ΔH(s_II→s_I)
ΔH(s_II→l)
ΔH(s_I→l)
ΔH(s_I→s_II)
Polyethylen
(100)
ΔH(s_II→l)
1000
2000
3000
4000
5000
6000
p/bar

Abb.30

Das Phasendiagramm, Abb. 29, zeigt mit dem Druck steigende Umwandlungstemperaturen. Der Tripelpunkt zwischen den Phasen s_I, s_{II} und der flüssigen Phase & liegt bei 345o bar und 492,7 K. Der Existenzbereich der hexagonalen Phase s_{II} vergrößert sich mit dem Druck.
Die Umwandlungstemperaturen von Proben, die unterhalb des Tripelpunkts kristallisiert wurden und deshalb amorphe Anteile enthalten, sind in der Abbildung durch Kreise dargestellt. Sie liegen deutlich niedriger als die durchgezogene ($s_I \rightarrow l$) Kurve für vollständig kristallisiertes Polyethylen. In das Phasendiagramm ist zusätzlich die von Höhne (in 1o1) bei Normaldruck kalorimetrisch bestimmte Schmelztemperatur von 413,7 K eingezeichnet. Das selbst gemessene Phasendiagramm liegt in allen Druckbereichen etwa 4 K unterhalb der Werte, die Dollhopf bei dilatometrischen Untersuchungen an dem ähnlichen Polyethylen Lupolen 6o41 D erhalten hat. Dollhopf schließt allerdings eine Überheizung seiner Proben während der Messung nicht aus (1o1) S.62.

In das $\Delta H(koex) - p$ Diagramm, Abb. 3o, ist zusätzlich zu den Meßwerten ein Literaturwert für die Normaldruckschmelzenthalpie von Polyethylen nach Wunderlich (1oo) aufgenommen.

Die $\Delta H(s_I \rightarrow l)$ Kurve spaltet am Tripelpunkt auf in die $\Delta H(s_I \rightarrow s_{II})$- und die $\Delta H(s_{II} \rightarrow l)$ Kurve. Die Summe der Umwandlungsenthalpien oberhalb des Tripelpunkts ist zusätzlich eingezeichnet. Die Aussagekraft einer solchen Summenkurve wird im folgenden untersucht.

Am Tripelpunkt gilt streng

$$\Delta H(s_I \rightarrow l) = \Delta H(s_I \rightarrow s_{II}) + \Delta H(s_{II} \rightarrow l)$$

Oberhalb des Tripelpunkts zeigt sich das in Abbildung 31 dargestellte Bild.

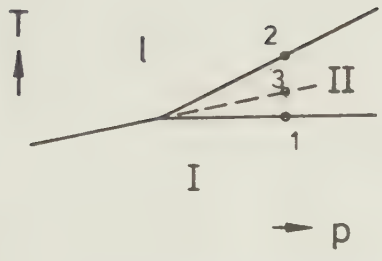

Abb.31

Um ausgehend vom Zustand 1 den Zustand 2 zu erreichen, müssen bei Existenz der Phase s_{II} folgende Enthalpiebeiträge aufgebracht werden.

$$\Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} Cp^{II}\, dT + \Delta H_2$$

Liefe die Phasenlinie ($s_I \rightarrow l$) weiter, würde gelten

$$\int_{T_1}^{T_3} Cp^{I}\, dT + \Delta H_3 + \int_{T_3}^{T_2} Cp^{l}\, dT$$

Die Summe der nach dem Tripelpunkt gemessenen Umwandlungsenthalpien ΔH_1 und ΔH_2 ist dann eine monotone Fortsetzung der vor dem Tripelpunkt gemessenen Umwandlungsenthalpie ΔH_3

$$(4.9)\quad \Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_3 + \int_{T_1}^{T_3} Cp^{I}\, dT + \int_{T_3}^{T_2} Cp^{l}\, dT - \int_{T_1}^{T_2} Cp^{II}\, dT$$

wenn die Wärmekapazitäten der beteiligten Phasen sich nicht sehr unterscheiden und der Temperaturbereich der neuen Phase nicht groß ist. Liegt die Wärmekapazität Cp der neuen Phase s_{II} zwischen denen der Phase s_I und der

Flüssigkeit ℓ, heben sich die Integrale nahezu auf. Im Falle des Polyethylens sind die betrachteten Umwandlungsenthalpien so groß, daß die Wärmekapazitätsbeiträge im Rahmen der gegebenen Meßfehler keine Rolle spielen. Deshalb können die Summen der Umwandlungsenthalpien nach dem Tripelpunkt zur Festlegung einer Ausgleichsfunktion für die $\Delta H(s_I \rightarrow l)$ - p Kurve hinzugezogen werden.

Die Schmelzenthalpie der Phase s_I steigt mit dem Druck leicht an. Dieser Anstieg verstärkt sich in der Summenkurve $\Delta H(s_I \rightarrow s_{II}) + \Delta H(s_{II} \rightarrow l)$ oberhalb des Tripelpunkts. Der verstärkte Anstieg ist auf die gemessene Zunahme der $(s_I \rightarrow s_{II})$ Umwandlungsenthalpie mit dem Druck zurückzuführen, da die Schmelzenthalpie der Phase s_{II} mit dem Druck leicht abnimmt. Die Gesamtzunahme der Umwandlungsenthalpien bis 6ooo bar gegenüber Normaldruck beträgt 19 %.

4.3.2. Umwandlungsentropien ΔS und -volumina ΔV

Die in Tabelle 19 aufgeführten ΔS- und ΔV Werte wurden entsprechend Gl.(4.4-5) mit den Ausgleichparabeln der Koexistenzlinien Gl(4.6-8) berechnet. Siehe auch Abb. 32+33.

Tabelle 19

Phasenumwandlungsentropien und -volumina von Polyethylen

p	ΔS/ J $K^{-1}mol^{-1}$			ΔV/ cm^3 mol^{-1}		
bar	$(s_I \rightarrow l)$	$(s_I \rightarrow s_{II})$	$(s_{II} \rightarrow l)$	$(s_I \rightarrow l)$	$(s_I \rightarrow s_{II})$	$(s_{II} \rightarrow l)$
1	9,66			2,78		
153o	8,83			2,o4		
289o	8,53			1,55		
367o		6,15	2,59		o,92	o,54
511o		6,7o	2,4o		o,9o	o,47
541o		6,88	2,24		o,9o	o,43
592o		6,45	2,33		o,81	o,43
q_{99} =		± 8 %			± 14 %	

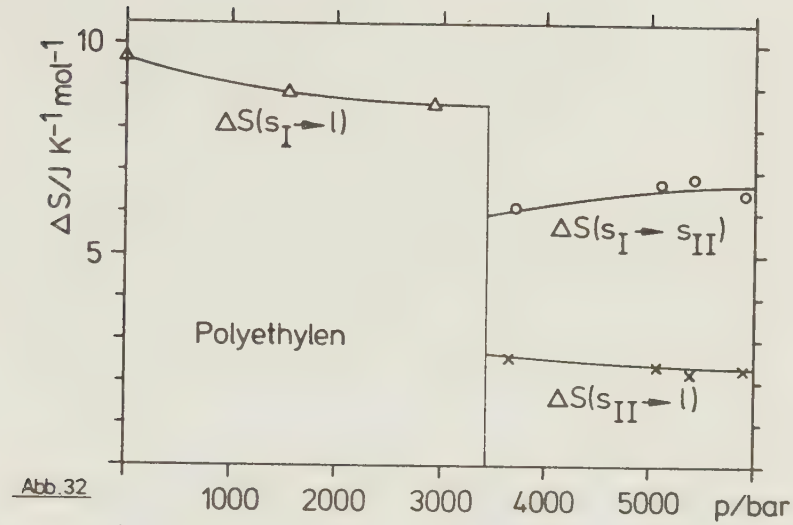
ΔS/J K⁻¹ mol⁻¹
10
5
ΔS(s_I → l)
ΔS(s_I → s_II)
Polyethylen
ΔS(s_II → l)
1000
2000
3000
4000
5000
p/bar

Abb.32

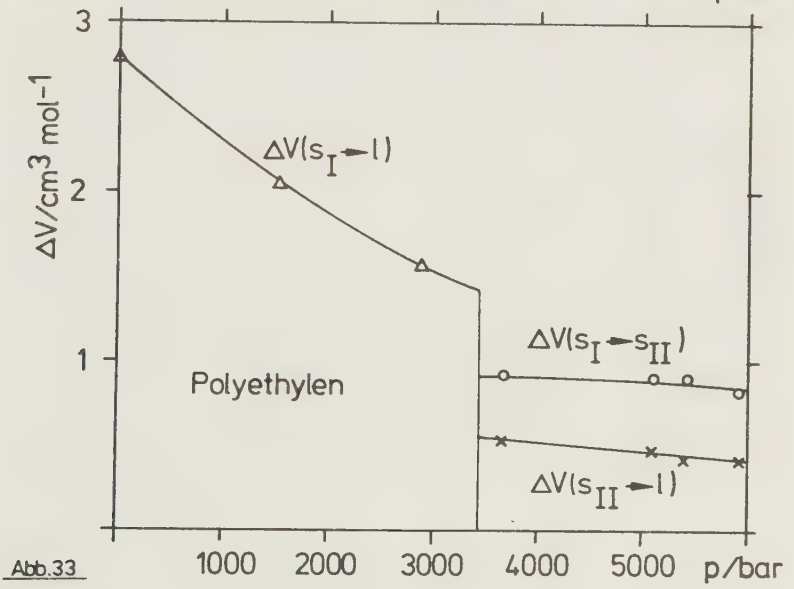
ΔV/cm³ mol⁻¹
3
2
1
ΔV(s_I → l)
ΔV(s_I → s_II)
Polyethylen
ΔV(s_II → l)
1000
2000
3000
4000
5000
p/bar

Abb.33

Wie Abbildung 32 zeigt, nehmen die Schmelzentropien mit dem Druck ab, $\Delta S(s_I \rightarrow l)$ bis zum Tripelpunkt um 12 % und $\Delta S(s_{II} \rightarrow l)$ vom Tripelpunkt bis 6ooo bar um 15 %. Die Entropieänderung bei der $(s_I \rightarrow s_{II})$ Umwandlung dagegen steigt vom Tripelpunkt bis 6ooo bar um rund 12 % an.

Abbildung 33 ist zu entnehmen , daß der Volumensprung der Umwandlungen in Polyethylen mit steigendem Druck abnimmt. Nach einer bei niedrigen Drücken ausgeprägten Verkleinerung der Umwandlungsvolumina nimmt diese Tendenz mit steigendem Druck ab, ohne daß jedoch konstante Endwerte zu postulieren wären. Die Umwandlungsvolumina gestatten einen Vergleich mit den dilatometrischen Daten von Dollhopf (1o1) aus Messungen an Lupolen 6o41 D, siehe Abbildung 34. Zusätzlich zu den auf den Koexistenzkurven gemessenen Volumensprüngen ist die Summe der Umwandlungsvolumina $\Delta V(s_I \rightarrow s_{II}) + \Delta V(s_{II} \rightarrow l)$ oberhalb des Tripelpunkts eingezeichnet.

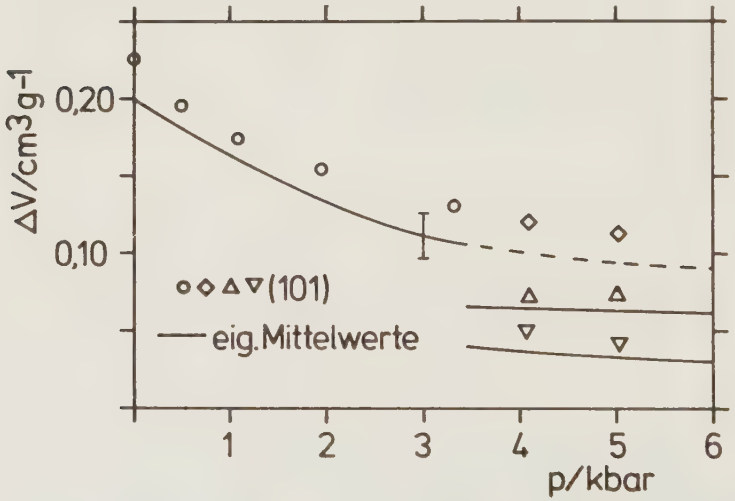

Abb.34 Vergleich der Umwandlungsvolumina in Polyethylen nach (1o1) mit eigenen Daten

Die Bedeutung der in Abb. 34 gezeigten Mittelwertkurven ist der Abbildung 33 zu entnehmen. Die gestrichelte Kurve stellt die Summe der Umwandlungsvolumina nach dem Tripelpunkt dar. Die Werte nach (1o1) sind entsprechend zuzuordnen.

In Abb. 34 zeigt sich eine grundsätzliche Übereinstimmung zwischen den direkt bestimmten ΔV Daten und den aus DSC Messungen berechneten. Dollhopf mißt aber rund 15 % größere Werte. Sie liegen außerhalb des in der Abbildung 34 verdeutlichten Fehlerbereichs der eigenen Messungen. Angegeben ist der Vertrauensbereich der Einzelmessungen. Die Bestimmung der Umwandlungsvolumina aus Messungen des spezifischen Volumens bei konstantem Druck wird bei Dollhopf derart durchgeführt, daß die ersten Abweichungen von einer linearen als temperaturunabhängig angenommenen thermischen Ausdehnung der Probe als Beginn der Phasenumwandlung gedeutet werden. So ergeben sich Umwandlungsbereiche von mehr als 6o K.
Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten dürften aber in der Mehrzahl aller Fälle temperaturabhängig sein. Oberhalb des Tripelpunkts wird kein Ansatz gemacht, die thermische Ausdehnung der Phase s_{II} bis zum Schmelzpunkt vom Volumensprung der Umwandlung zu trennen. Entsprechend liegen die von Dollhopf nach Clausius-Clapeyron berechneten Umwandlungsenthalpien deutlich über den eigenen Messungen.

Einen Vergleich mit in der Literatur gegebenen Daten für die Umwandlungsenthalpien in Polyethylen zeigen Tabelle 2o und Abbildung 35. Neben den oben erwähnten dilatometrischen Daten gibt es Messungen von Takamizawa mit Hochdruck DTA (7,93). Der Übersicht wegen sind oberhalb des Tripelpunkts die Summen der Umwandlungsenthalpien angegeben.

Tabelle 2o

Umwandlungsenthalpien von Polyethylen nach verschiedenen Autoren

p	aus ΔV (1o1)	p	aus DTA (93)
bar	ΔH/ kJ mol^{-1}	bar	ΔH/ kJ mol^{-1}
9	4,12	1	3,97
498	4,5o	15oo	4,33
1o75	4,59	3ooo	4,64
1957	4,95	4ooo	4,79
3326	5,43	5ooo	4,89
4o95	5,5o		
5o23	5,63		
6143	5,59		

Die vergleichende Darstellung in Abbildung 35 zeigt Übereinstimmung im Rahmen der Meßfehler zwischen den direkten kalorimetrischen Methoden, der DTA und den eigenen DSC Messungen. Bei den zitierten DTA Daten wird es sich wohl um Ausgleichswerte handeln und nicht um Einzelmeßpunkte.

ΔH-, ΔS- und ΔV Werte der Phasenumwandlungen entsprechend den in den Abbildungen 29, 3o, 32 und 33 gezeichneten mittleren Kurven sind in der Tabelle 21 zusammengestellt.

Die angegebenen Fehlergrenzen sind die Vertrauensbereiche der Ausgleichsfunktionen für eine statistische Sicherheit von 99 %. Die in den Tabellen 18 und 19 gegebenen Fehlergrenzen beziehen sich auf die Vertrauensbereiche der einzelnen Meßpunkte, siehe Kap. 4.4.

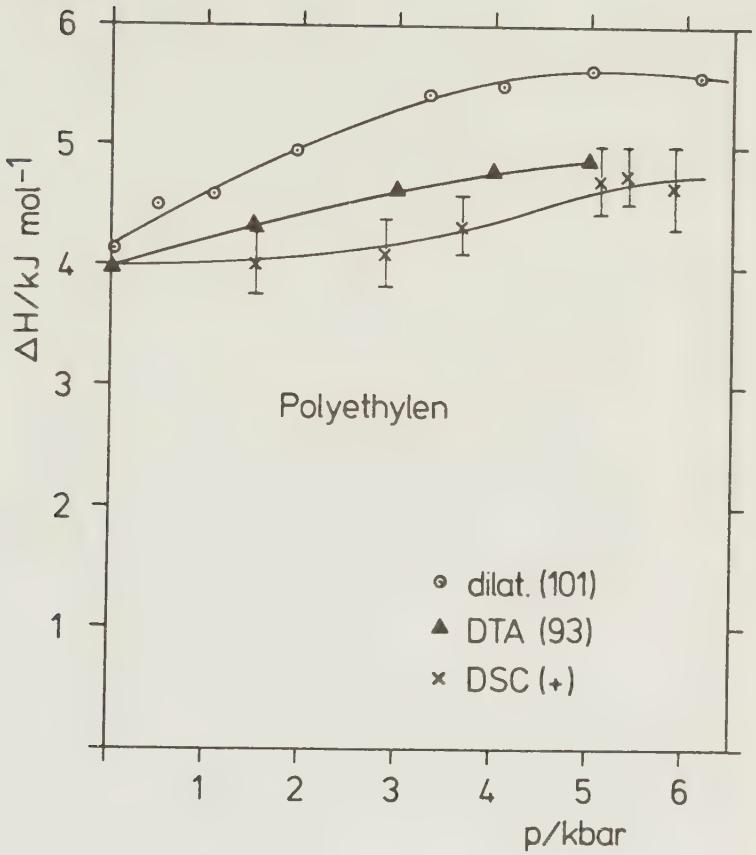

Abb. 35 Literaturvergleich der Umwandlungsenthalpien in Polyethylen

Tabelle 21

Phasenumwandlungsdaten von Polyethylen pro mol CH_2

p / bar	T / K	ΔH / kJ mol^{-1}	ΔS / J K^{-1}mol^{-1}	ΔV / cm^3 mol^{-1}	
	($s_I \rightarrow l$)				
1	415,3	4,o1	9,66	2,78	
1ooo	442,2	4,o2	9,o9	2,28	
2ooo	465,5	4,o7	8,74	1,87	
3ooo	485,1	4,18	8,62	1,54	
345o	492,7	4,25	8,62	1,39	
	($s_I \rightarrow s_{II}$)				$\Delta H_{rel.}$*
345o	492,7	2,96	5,99	o,91	o,7o
4ooo	5oo,9	3,o9	6,17	o,9o	o,71
5ooo	514,9	3,37	6,54	o,89	o,73
6ooo	528,o	3,53	6,69	o,84	o,74
	($s_{II} \rightarrow l$)				
345o	492,7	1,3o	2,64	o,55	
4ooo	5o4,o	1,28	2,55	o,52	
5ooo	523,9	1,26	2,4o	o,47	
6ooo	542,9	1,23	2,27	o,42	
q_{gg} =		± 5 %	± 5 %	± 8 %	

* $\Delta H_{rel.} = \Delta H(s_I \rightarrow s_{II}) \; / \; \{ \Delta H(s_I \rightarrow s_{II}) + \Delta H(s_{II} \rightarrow l) \}$

Die relative Aufspaltung der Schmelzenthalpie $\Delta H(s_I \rightarrow l)$ am Tripelpunkt zu 3o % in $\Delta H(s_{II} \rightarrow l)$ und zu 7o % in $\Delta H(s_I \rightarrow s_{II})$ wird von verschiedenen Autoren bestätigt, (93) und dort zitierte Literatur. Die Zunahme des fest-fest Umwandlungsanteils bei steigendem Druck wird auch von Dollhopf gemessen. Kotov (1o7) dagegen findet abgeleitet aus dilatometrischen Messungen eine Abnahme des fest-fest Anteils an der Summe der Umwandlungsenthalpien.

Mit auf den Tripelpunkt extrapolierten Daten entsprechend Tabelle 21 ist eine Konsistenzprüfung der Messungen möglich. Es muß gelten

a) $\Delta H(s_I \rightarrow l)_{trp} = \Delta H(s_I \rightarrow s_{II})_{trp} + \Delta H(s_{II} \rightarrow l)_{trp}$

b) $\Delta V(s_I \rightarrow l)_{trp} = \Delta V(s_I \rightarrow s_{II})_{trp} + \Delta V(s_{II} \rightarrow l)_{trp}$

Bedingung a) ist mit den Daten erfüllt. In die Bedingung b) gehen die Steigungen der Koexistenzlinien ein, so daß die Fehlerbreite bei b) immer größer sein wird.

b) $\Delta V(s_I \rightarrow l)_{trp} = 1{,}39 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

$\Delta V(s_I \rightarrow s_{II})_{trp} = o{,}91 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

$\Delta V(s_{II} \rightarrow l)_{trp} = o{,}55 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

Die Abweichung bezüglich der Summen der Volumenänderungen beträgt 5 % und liegt damit gut innerhalb der Fehlergrenzen von $q_{gg} = \pm 8$ % für ΔV.

4.4. Fehlerbetrachtung

Temperatur

Die Standardabweichung s bei der Temperaturbestimmung scharfer Peaks beträgt s = ± o,2 K. Der Vertrauensbereich q des Mittelwertes $\bar{x}$ berechnet sich nach

$$q = \pm s \frac{t}{\sqrt{n}} \qquad (4.1o)$$

t ist der von der gewünschten statistischen Sicherheit abhängige Student-Faktor, n ist die Anzahl der Einzelmessungen. Bei einer statistischen Sicherheit P von 99 % und durchschnittlich 6 Messungen ist t = 4,o3 (125) und damit

$$q = \pm o,3 \text{ K}$$

Die Meßfehler bei der Bestimmung der Druckabhängigkeit von Platinwiderständen stellen eine weitere Fehlerquelle dar. Wie Abb. 13 zeigt, nimmt die Streuung der Meßwerte mit dem Druck zu. Die Meßdaten wurden in 6 Gruppen zu je 1o Werten zusammengefaßt. Die Standardabweichung $s_{y,x}$ zwischen den gemessenen y_i- und den berechneten Y_i- Werten entsprechend der eingezeichneten Kurven wird für die einzelnen Gruppen nach Gl.(4.11) (126,127) berechnet.

$$s_{y,x} = \left[\frac{\Sigma (y_i - Y_i)^2}{n - 2} \right]^{1/2} \qquad (4.11)$$

Die Standardabweichung steigt linear mit dem Druck an und beträgt bei 6ooo bar $s_{y,x}$ = ± o,4 K. Bei 1o Messungen sind die Standardabweichung s und der Vertrauensbereich q für P = 99 % praktisch identisch.

Der größte Fehler der Temperaturmessung liegt bei der Registrierung des Spannungsabfalls an den Platinwiderständen. Übereinstimmungen zwischen der Anzeige des Digitalvoltmeters und der Auslenkung des Schreibers sind

bei den benutzten älteren Modellen absolut nur auf ± o,5 mV, entsprechend etwa ± o,5 K, möglich. Der resultierende Gesamtfehler Δf einer Funktion $f = f(x,y,z)$ berechnet sich nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz entsprechend Gl.(4.12).

$$(4.12) \qquad \Delta f = \left\{ \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2_{y,z} \Delta x^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2_{x,z} \Delta y^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)^2_{x,y} \Delta z^2 \right\}^{1/2}$$

Dabei sind Δ_i Vertrauensbereiche im Sinne von q. Für die Temperaturmessung kombinieren sich die angeführten Fehler nach Gl.(4.12) zu

$$\Delta T = \pm \text{ o,5 K} \quad \text{bei Normaldruck}$$
$$\Delta T = \pm \text{ o,7 K} \quad \text{bei 6ooo bar}$$

Im Mittel können die Temperaturen im gesamten Meßbereich bei einer statistischen Sicherheit von 99 % auf ± o,6 K angegeben werden.

Umwandlungsenthalpie

Die zu erreichende Reproduzierbarkeit von Peakflächen hängt in erster Linie von Unsicherheiten bei der Konstruktion der Peakbasislinie ab. Schmale Peaks erlauben wesentlich bessere Reproduzierbarkeiten als breite Peaks. Solange das Rauschen in der Grundlinie vernachlässigt werden kann, ist der relative Fehler weitgehend unabhängig von der absoluten Größe des untersuchten Effekts.

Bei der Erstellung des Kalibrierfeldes wurden Schmelzumwandlungen von Metallen untersucht. Die erhaltenen scharfen Peaks erlauben eine Standardabweichung s der Peakflächen einer Messung von s = ± 1,5 % . Entlang der Schmelzdruckkurven von Ga, In, Sn und Bi wurden bis 6ooo bar im Durchschnitt bei 8 verschiedenen Drücken Messungen

durchgeführt. Die Standardabweichung $s_{y,x}$ für die Ausgleichskurven der Peakflächen berechnet man nach Gl.(4.11) zu $s_{y,x} = \pm 1{,}4$ %. Während sich die Standardabweichung der Messung durch die Bildung einer Ausgleichsfunktion kaum verändert, erhält man im Vergleich zu den Meßpunkten für die Ausgleichsfunktion einen deutlich engeren Vertrauensbereich q. Für den Vertrauensbereich der Meßpunkte bei n = 6 und P = 99 % erhält man

$$q = \pm 2{,}5\ \%$$

Der Vertrauensbereich $q_{y,x}$ eines Wertes y_k auf einer Ausgleichsgeraden berechnet man nach der folgenden Beziehung (126,127)

$$(4.13) \qquad q_{y,x} = \pm t \cdot s_{y,x} \left\{ \frac{1}{n} + \frac{(x_k - \bar{x})^2}{\Sigma(x_i - \bar{x})^2} \right\}^{1/2}$$

$\bar{x}$ ist dabei der mittlere x-Wert der Meßreihe, $s_{y,x}$ die Standardabweichung der Funktion entsprechend Gl.(4.11). Der Vertrauensbereich hat für $x = \bar{x}$ ein Minimum und an den Endpunkten des Bereichs ein Maximum.

Betrachtet man eine Ausgleichsfunktion als das mittlere Ergebnis aller Messungen erhält man den Vertrauensbereich $s_{y,x}$ analog Gl.(4.1o) einfach aus

$$(4.14) \qquad q_{y,x} = s_{y,x} \cdot \frac{t}{\sqrt{n}}$$

Für eine Modellmeßreihe mit 8 im Bereich von 1 bis 6ooo bar gleichmäßig verteilten Meßpunkten, je 6 Einzelmessungen mit einer Standardabweichung s von s = ± 1,5 %, erhält man nach Gl.(4.13) für P = 99 %

$$q_{y,x}(\min) = \pm\ o{,}5\ \%$$
$$q_{y,x}(\max) = \pm\ 1{,}o\ \%$$
$$\overline{q}_{y,x} = \pm\ o{,}7\ \%$$

Nach Gl.(4.14) mit n = 48 und t = 2,68 wird

$$q_{y,x} = \pm\ 0{,}6\ \%$$

Die real betrachteten Kurven lassen sich nicht linearisieren und Gl.(4.13) gilt nur für Ausgleichsgeraden. Die an keine Kurvenform gebundene Überlegung, die zu Gl.(4.14) führt, sollte eine fundierte Abschätzung des Vertrauensbereichs von Ausgleichsfunktionen erlauben, zumal die Übereinstimmung der Ergebnisse nach Gl.(4.14) und dem mittleren Wert nach Gl.(4.13) gut ist.

Die aus den Ausgleichsfunktionen der Peakflächen entlang der Koexistenzlinien erhaltenen Flächen gehen bei P = 99 % mit ± 0,6 % bei der Berechnung des Kalibrierfeldes ein.

Aus den Extrapolationen der Druckabhängigkeit der Schmelzenthalpien ergeben sich entsprechend den in Kap. 3.4. angegebenen Fehlergrenzen zusätzliche, vom Druck abhängige Fehler. Bei 6000 bar beträgt der mittlere Fehler der Extrapolationen ± 0,7 %. Da es sich bei dieser Angabe um maximale Abweichungen handelt, sollte sie ein ähnliches Gewicht haben wie die Angabe eines Sicherheitsbereich von 99 %. Daraus resultiert nach der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung Gl.(4.12) bei 6000 bar ein Gesamtfehler der Kalibrierwerte von q = ± 0,9 %. Der mittlere Fehler im Kalibrierfeld beträgt

$$\overline{q} = \pm\ 0{,}75\ \%$$

Im Bereich abknickender Isolinien in Abb. 19 sollte dieser Fehler als doppelt so hoch angenommen werden. Bei scharfen Umwandlungen ergibt sich aus dem Fehler der Kalibrierwerte von ± 0,75 % und der Standardabweichung der Peakflächen von ± 1,5 % (n = 6, P = 99 % → q = ± 2,5 %) nach Gauß ein Gesamtfehler von q = ± 2,6 %. Bei breiten Umwandlungen, wie dem Schmelzen von Polymeren, ergibt sich

aufgrund einer größeren Unsicherheit bei der Festlegung der Peakbasislinie eine Standardabweichung von s = ± 5 % (n = 6, P = 99 % → q = ± 8 %) und mit dem Fehler der Kalibrierwerte ein Vertrauensbereich von q_{gg} = ± 8,2 %.

Bei Normaldruck sind die Grundlinienschwankungen höher als unter hohem Druck. Erstens sind Konvektionen am stärksten ausgeprägt und zweitens gibt es Störungen durch das Entgasen des Silikonöls. Der zweite Effekt kann quantitativ unterdrückt werden, wenn erst bei Drücken oberhalb 1o bar gemessen wird. Bis zu Drücken von etwa 1oo bar muß mit einer Verdoppelung der oben genannten Fehlerbereiche gerechnet werden.

Umwandlungsentropien

Der Fehlerbereich der Umwandlungsentropien ist praktisch identisch mit dem der -enthalpien, da der Fehler in der Temperatur nur etwa o,1 % beträgt.

Umwandlungsvolumina

In die Berechnung der Umwandlungsvolumina geht die Steigung der Koexistenzlinien ein. Die prozentuale Abweichung der im Rahmen der Meßfehler für T und p möglichen maximalen Steigung von der mittleren hängt von der Größe des untersuchten Meßbereichs ab. Für die fest-fest Umwandlungen im Diamantan betragen die maximalen Streuungen der Steigungen ± 1 %, bei der Schmelzdruckkurve ± 2 %. Bei den relativ kleinen Temperaturbereichen der Polyethylenmessungen ergeben sich Streuungen der Steigungen von ± 12 %. Maximalabweichungen gehen wie Werte mit q_{gg} in die Rechnung ein. Daraus ergeben sich die Vertrauensbereiche q_{gg} von

q ΔV Diamantan (fest-fest) = ± 2,8 %
q ΔV " ($s_I \to 1$) = ± 8,2 %
q ΔV Polyethylen = ± 14 %

Es sind bisher die Vertrauensbereiche der Einzelmeßpunkte bestimmt worden. Durch Bildung von Ausgleichsfunktionen verkleinert sich der Vertrauensbereich der Funktionswerte entsprechend Gl.(4.14)

5. Diskussion

5.1. Allgemeine Bemerkungen

Die starke Abnahme der Schmelzenthalpie des Diamantans mit steigendem Druck soll mit Gl.(3.19) diskutiert werden.

$$(3.19) \qquad \left(\frac{d\Delta H(a\to b)}{dp}\right)_{koex} = \Delta Cp(a\to b)\left(\frac{dT}{dp}\right)_{koex} + \Delta V(a\to b) - T\left[\left(\frac{\partial V^{b}}{\partial T}\right)_{p} - \left(\frac{\partial V^{a}}{\partial T}\right)_{p}\right]$$

Die Steigung der Phasengrenzlinie und der Volumensprung $\Delta V(s\to l)$ sind positiv, ebenso, nach Messungen von Spinella et al.(1o3), die Änderung der molaren Wärmekapazität am Schmelzpunkt, $\Delta Cp \approx 2\ J\ K^{-1}mol^{-1}$. Die Abnahme der Schmelzenthalpie mit dem Druck kann nur erklärt werden, wenn der letzte Term in Gl.(3.19) stark negativ ist. Dazu muß die thermische Ausdehnung der flüssigen Phase größer sein als die der plastischen Phase. Beim Vergleich Flüssigkeit zu plastischer Phase ist das nicht immer erfüllt. Bei Hexacosan ist die thermische Ausdehnung in der Rotatorphase nach Messungen von Templin größer als die in der Flüssigkeit (1o9). Bei Cyclohexan, einer dem Diamantan eher verwandten Substanz, erhält man aus pVT Daten (88) allerdings eine gegenüber der plastischen Phase doppelt so große thermische Ausdehnung der Flüssigkeit. Damit wäre beim Diamantan, bei Annahme eines analogen Verhaltens, eine Erklärung der Druckabnahme der Schmelzenthalpie möglich. Um gleichzeitig die bei steigendem Druck beobachtete Verkleinerung des Volumensprungs beim Schmelzvorgang erklären zu können, müßte die größere thermische Ausdehnung der Flüssigkeit durch eine gegenüber der plastischen Phase deutlich größere Kompressibilität überkompensiert werden. Wenn der Vergleich mit Cyclohexan noch einmal erlaubt sei, dort ist die Flüssigkeit etwa dreimal so kompressibel wie die plastische Phase. Die Abnahme

des Volumensprungs beim Schmelzen entlang der Koexistenzlinie ließe sich also erklären.

Bei plastischen Kristallen findet man häufiger eine deutliche Abnahme sowohl der Schmelzenthalpie als auch des Volumensprungs mit steigendem Druck. Bei Cyclohexan nehmen $\Delta H(s \rightarrow l)$ und $\Delta V(s \rightarrow l)$ bis 1ooo bar um 1o % bzw. 3o % ab, beim Cyclopentanol um 21 % bzw. 36 % (88). Trotz dieser offenbar allgemeinen Tendenz bei plastischen Kristallen ist das Ausmaß der Verkleinerung der Schmelzenthalpie beim Diamantan, 45 % bis 5oo bar, ungewöhnlich, siehe Kap. 5.4.1.

Ein Vergleich der Phasendiagramme von Diamantan und Adamantan liefert trotz der Ähnlichkeit der Substanzen keine Analogien. Während beim Diamantan stark ansteigende, mit dem Druck divergierende Phasenlinien gemessen werden, findet Pistorius (122) für Adamantan konvergierende Phasenlinien vergleichsweise geringer Steigung. Die Phasenlinie der fest-fest Umwandlung, $T(s_{II} \rightarrow s_I,\ 1\ bar)$ = 21o K, und die Schmelzdruckkurve, $T(s_I \rightarrow l,\ 1\ bar)$ = 527 K, schneiden sich in einem Tripelpunkt bei T_{trp} = 743 K und p_{trp} = 27 kbar. Die mittleren Steigungen der Phasenlinien betragen nur 2o bzw. 8 K/kbar. Trotz gewisser Ähnlichkeiten bei Phasendiagrammen plastischer Kristalle wie Cyclopentan (13o), Cyclohexan (13o) und Diamantan läßt sich, wie das Beispiel Adamantan zeigt, das Phasenverhalten dieser Substanzen nicht verallgemeinern.

Eine thermodynamische Behandlung der Messungen an Polyethylen ist nur bedingt möglich. Die Proben sind polydispers. Man erhält also strenggenommen die Umwandlungsdaten von Substanzgemischen, wenn auch von Mischungen ähnlicher Substanzen. Die gemessenen recht breiten Peaks erforderten eigentlich die Angabe von Umwandlungsbereichen des Polymerengemisches. Für das vorliegende definierte Gemisch sind aber durchaus vergleichbare Daten zu bestimmen, und

zwar bei den Umwandlungstemperaturen durch Bezug auf das Peakmaximum, was dem Umwandlungsende entspricht und bei den Umwandlungsenthalpien durch Bezug auf die Molmasse der Methyleneinheit.

Nagata et al.(11o) erhielten aus Ultraschallmessungen in der hexagonalen Phase des Polyethylens einen Festigkeitsmodul, der in der gleichen Größenordnung liegt wie der der flüssigen Phase. Sie folgerten daraus zunächst, daß es sich bei der Hochdruckphase um eine nematische Flüssigkeit handeln könnte. Dieses Ergebnis ist jedoch nur ein Zeichen der Plastizität der hexagonalen Phase. Eine gewisse Ähnlichkeit zwischen der eindimensionalen Ordnung einer nematischen Phase und langgestreckten Polymerketten in der Polyethylenphase s_{II} ist aber durchaus vorhanden. In einer neueren Veröffentlichung (111) berichten die Autoren nicht mehr von einer nematischen Phase, sondern vom Schmelzen der hexagonalen Struktur. Sowohl aus Röntgen- als auch aus DTA-Daten abgeleitet wird dort das Schmelzen der Phase s_{II} bei 5 kbar als zweistufiger Prozeß beschrieben. Dieses Ergebnis kann in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht bestätigt werden.

Sollte die Phase s_{II} eine flüssig-kristalline Phase sein, müßte der Übergang von der orthorhombischen Phase s_I zur Phase s_{II} einem Schmelzen entsprechen und nicht einer fest-fest Umwandlung. Rein qualitativ läßt sich sagen, daß das DSC Thermogramm der ($s_I \rightarrow s_{II}$) Umwandlung nicht wie der Schmelzpeak eines Polymeren aussieht. Ein solcher wäre breit und nicht schmal und hoch wie das ($s_I \rightarrow s_{II}$) Signal in Abb. 28 (S.97),das nach seinem Erscheinungsbild durchaus einer fest-fest Umwandlung entspricht.

Dollhopf (1o1) findet bei seinen Untersuchungen an Polyethylen ein Maximum in den Umwandlungsenthalpien bei etwa 6 kbar. Auch in Abb. 3o läßt sich aus der beim höchsten experimentell erreichbaren Druck von 5,9 kbar gemessenen

Umwandlungsenthalpie eine abnehmende Tendenz ableiten. Bei dieser Messung war allerdings die Ungenauigkeit größer als der oben angegebene mittlere Fehler von 8 %. Da die eigenen Untersuchungen nicht bei höheren Drücken fortgesetzt werden können, kann die von Dollhopf gefundene Tendenz weder bestätigt noch widerlegt werden. Sehr ausgeprägt, falls vorhanden, kann die abnehmende Tendenz der Umwandlungsenthalpien mit steigendem Druck nicht sein, denn Hikosaka et al.(112) konnten das Phasendiagramm von Polyethylen mit DTA noch bis über 3o kbar vermessen.

Bevor eine Diskussion der Entropieänderungen erfolgt, soll zunächst auf die in der Literatur diskutierten Modelle zur Deutung der Umwandlungsentropie eingegangen werden.

5.2. Klassifizierung nach Pople und Karasz

Pople und Karasz (77,78) beschreiben eine Klassifizierung des Phasenverhaltens der Kristalle nach dem Verhältnis der Energiebarrieren gegen eine Umorientierung der Moleküle zur Energiebarriere gegen den Platzwechsel der Moleküle. Große Umorientierungsbarrieren begünstigen flüssige Kristalle, kleine können zum Auftreten plastischer Phasen führen. Pople und Karasz geben für verschiedene Quotienten ν von Orientierungsbarriere w' zu Platzwechselbarriere w folgende Typen des Phasenverhaltens an.

$\nu < o,325$

Dies ist der Bereich des Auftretens plastischer Phasen bei Normaldruck. Für $\nu < o,17$ soll die fest-fest Umwandlung allerdings 2.Ordnung werden.

$0{,}325 < \nu < 1{,}925$

Für diese Quotienten ist die Rotationsbarriere so groß, daß keine plastische Phase gefunden wird. Innerhalb des gegebenen Bereichs, für $0{,}325 < \nu < 0{,}665$ wird aber das Auftreten einer plastischen Phase unter Druck vorausberechnet.

$\nu > 1{,}925$

ist der Bereich der flüssigen Kristalle.

Das Modell hat einige Schwachstellen.

a) Der Existenzbereich plastischer Phasen sollte sich mit steigendem Druck generell vergrößern. Dies trifft zwar bei vielen Substanzen zu, doch das Phasenverhalten der n-Alkane, deren Rotatorphase bei Druckerhöhung verschwindet, läßt sich nicht beschreiben. Würflinger (73) nimmt zur Erklärung des Verhaltens aufgrund der anisotropen Kompressibilität der Alkane (79) an, daß der ursprünglich als druck- und volumenunabhängig angenommene Parameter ν bei n-Alkanen mit steigendem Druck größer wird.

b) Es werden nur zwei mögliche Orientierungen der Moleküle angenommen, und das oft beobachtete Auftreten mehrerer fest-fest Umwandlungen läßt sich nicht erklären.

c) Die mit der fest-fest Umwandlung verbundene Entropieänderung ist nach der Theorie immer kleiner als die Schmelzentropie. Typische plastische Kristalle haben meist sehr viel größere Umwandlungs- als Schmelzentropien. Die Schmelzentropie stimmt recht gut mit gemessenen Daten überein (8o, 81 S.195). Schließlich stellt die Theorie von Pople und Karasz auch in erster Linie die Erweiterung eines Schmelzmodells von Lennard-Jones und Devonshire dar (82).

5.3. Modelle zur Deutung der Umwandlungsentropie

Guthrie und McCullough (83) erklären die Zunahme der Beweglichkeit mit einer vergrößerten Anzahl von Orientierungsmöglichkeiten des Moleküls im Gitter der plastischen Phase im Vergleich zum Kristallgitter des geordneten Festkörpers. Aus Kombinationen von Symmetrieparametern des Moleküls und des Gitters bestimmen sie die Zahl möglicher Orientierungen N_2 in der plastischen Phase. Aus dem Verhältnis der Anzahl N_2 zur Zahl der möglichen Orientierungen in der geordneten Phase N_1 berechnen Guthrie und McCullough die Umwandlungsentropie ΔS_{tr} nach

$$\Delta S_{tr} = R \ln \frac{N_2}{N_1} \qquad (5.1)$$

ΔS_{tr} ergibt sich danach aus rein kombinatorischen Betrachtungen. Die bei Untersuchungen von fest-fest Umwandlungen in Ionenkristallen erhaltenen Entropiewerte stimmen mit Gl.(5.1) recht gut überein (84).

Die Ergebnisse sollten aber nur dann vernünftig sein, wenn N_2 eine kleine ganze Zahl ergibt. Bei den Festkörperumwandlungen vieler organischer Kristalle mit plastischen Phasen treten jedoch so hohe Entropiewerte ΔS_{tr} auf, daß eine Deutung nach Gl.(5.1) oft fast 1oo neue Orientierungsmöglichkeiten in der plastischen Phase erfordern würde.

Clark et al.(1o2,117) kommen bei Untersuchungen an polycyclischen Kohlenwasserstoffen zu den folgenden Ergebnissen: Die Zahl der möglichen Orientierungen in den plastischen Phasen ist deutlich kleiner, als es zur Deutung der Umwandlungsentropie nach Gl.(5.1) erforderlich wäre. So gibt es in der plastischen Phase des Adamantan nur 2 mögliche Orientierungen der Moleküle (121), wogegen es zur Erklärung der Entropieänderung als rein konfigurativ es Phänomen mindestens 6 sein müßten.

Clark et al. spalten die Entropie ΔS_{tr} in zwei Terme auf

$$(5.2) \qquad \Delta S_{tr} = R \ln \frac{N_2}{N_1} + \Delta S_\tau$$

wobei die Exzeßentropie ΔS_τ eine Funktion der Symmetrie der Moleküle ist und mit dem plastischen Temperaturbereich des Kristalls verknüpft ist.

$$(5.2a) \qquad \Delta S_\tau / \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} =$$

$$10{,}3 + 71{,}6 \cdot e^{-0{,}01968(367 - 130(|D_2 - D_1|))}$$

$|D_2-D_1|$ ist die Differenz zwischen dem größten und kleinsten Moleküldurchmesser in 10^{-10} m - Einheiten, und 10,3 ist quasi ein Sockelbetrag der Entropieänderung für kugelsymmetrische Moleküle. 367 ist der berechnete maximale Temperaturbereich einer plastischen Phase für Moleküle mit gleichen Abmessungen in allen Raumrichtungen. Für die Gruppe der untersuchten Polycyclen liefert die Deutung der Exzeßentropie ΔS_τ als Funktion der Molekülabmessungen gute Ergebnisse. Doch zeigen sich schon bei einigen substituierten Adamantanen deutliche Abweichungen der Meßergebnisse von den Voraussagen (1). Wahrscheinlich gilt die Berechnung nur, wenn die plastische Phase in einem kubisch flächenzentrierten Gitter vorliegt.

5.3.1. Aufspaltung der Umwandlungsentropie

Die Aufspaltung der Umwandlungsentropie ΔS_{tr} in mehrere Anteile, einen Konfigurationsanteil entsprechend Gl.(5.1) und einen Volumenanteil ΔS_V, der aus der Volumenaufweitung des Gitters bei der Umwandlung resultiert, ist schon bei Bondi speziell für den Schmelzvorgang gegeben (85).

$$(5.3) \qquad \Delta S_{tr} = \Delta S_{konf} + \Delta S_V$$

Gleichung (5.3) besagt, daß eine Phasenumwandlung bei

gegebener Umwandlungsentropie ΔS_{tr}, je nach Art der Umwandlung, mit verschieden großen Volumeneffekten ΔV_{tr} verbunden sein kann. Da viele Umorientierungen in Ionenkristallen kaum mit Gitteraufweitungen verbunden sind, ist die Richtigkeit von Gl.(5.1) für diese Substanzen ebenso verständlich wie das Versagen der Gleichung bei Umwandlungen mit deutlichen Volumeneffekten.

Eine Aufspaltung der Entropieänderung ΔS_{tr} nach Gl.(5.3) ist möglich, wenn man die Phasenumwandlung in zwei Schritten ablaufen läßt (86,89). In einem V - p Diagramm verläuft eine Phasenumwandlung entlang einer Isothermen A - B, wenn die Umwandlung in einem Schritt erfolgt, Abb. 36.

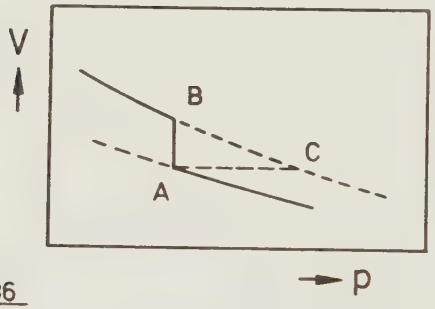

Abb. 36

Phasenumwandlung in einem V - p Diagramm

Unterdrückt man in einem Gedankenexperiment zunächst die Volumenaufweitung, verläuft die isotherme und isochore Umwandlung entlang der gestrichelten Linie A - C. Der Punkt C entspricht einer stark überdrückten (unterkühlten) Schmelze. Entlang der Linie A - C ist $\Delta V_{tr} = 0$ und damit

$$\Delta S(A \rightarrow C) = \Delta S_{konf}$$

ΔS_{konf} kann bei bekannten Anordnungen nach Gl.(5.1) berechnet werden. Expandiert man nun isotherm entlang der Linie C - B erhält man den Anteil

$$\Delta S(C \rightarrow B) = \Delta S_V$$

ΔS_V, die vom Volumen abhängige Entropieänderung entlang der Isothermen, berechnet sich mit Gl.(5.4) nach Gl.(5.5)

$$(5.4) \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha_p}{\kappa_T} = \beta_V$$

$$(5.5) \qquad \Delta S_V = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \, dV$$

$$\alpha_p = (1/V)(\partial V/\partial T)_p \qquad \kappa_T = -(1/V)(\partial V/\partial p)_T$$

Mit Daten für die Kompressibilität der flüssigen Phase (Hochtemperaturphase) und dem auf die Umwandlungstemperatur extrapolierten thermischen Ausdehnungskoeffizienten läßt sich die Volumenentropie ΔS_V abschätzen.

$$(5.6) \qquad \Delta S_V \simeq (\alpha_p/\kappa_T)_{T_m} \, \Delta V_{tr}$$

Bei isochoren Phasenumwandlungen können Differenzdrücke von einigen kbar auftreten. Über einen so großen Druckbereich kann der Spannungskoeffizient β_V nicht als volumenunabhängig betrachtet werden, sondern β_V muß als Funktion des Volumens bestimmt werden (89). Es ergibt sich in erster Näherung eine lineare Abhängigkeit, aus der β_V für den gesamten Bereich von V_1 bis V_2 ermittelt werden kann. Die Differenz zwischen den Ergebnissen mit $\beta_V = f(V)$ und $\beta_V \neq f(V)$ beträgt für die Schmelzentropie bei Alkanen etwa 4o % (87). Die p(T) Umwandlungskurve der n-Alkane in die Rotatorphase verläuft nahezu entlang einer Isochoren (9o) und der Volumensprung ΔV_{tr} ist nahezu druckunabhängig (73). In diesem Fall gilt näherungsweise

(5.7) $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \simeq \left(\frac{dp}{dT}\right)_{koex}$

Die Steigung der Isochoren kann durch die Steigung der Koexistenzlinie ersetzt werden. Diese Näherung führt zu einer Vereinfachung der Abschätzung nach Gl.(5.6). Eine Isochore als Ausgangslinie für Phasenumwandlungen läßt sich aber nicht verallgemeinern.

Unter Zuhilfenahme von pVT Daten plastischer Kristalle kann man ΔS_V berechnen. Abbildung 37 zeigt das Ergebnis der pVT Messungen von Wisotzki an Cyclohexan (88). In Abbildung 38 sind in das Phasendiagramm von Cyclohexan verschiedene aus Abb. 37 erhaltene Isochoren eingezeichnet. Die Extrapolation von $\beta_V(V)$ auf die betrachtete Umwandlungstemperatur ist einfach, da die Isochoren im T(p) Diagramm als Geraden darstellbar sind. Mit einer linearen Abhängigkeit des Spannungskoeffizienten β_V vom Volumen läßt sich ΔS_V nach Gl.(5.5a) berechnen.

(5.5a) $$\Delta S_V = \int_{V_1}^{V_2} (\beta_V(V=o) + c \cdot V)\, dV$$

Mit ΔV_{tr} aus pVT Messungen und ΔS_{tr} aus kalorimetrischen Daten berechnet man die folgenden Werte für Cyclohexan:

$\underline{s_I \rightarrow l}$ $\quad \Delta S_{tr} = 9{,}3\ J\ K^{-1} mol^{-1}$ (1)

$\quad \Delta V_{tr} = 5{,}2\ cm^3\ mol^{-1}$ (88)

$\rightarrow \quad \Delta S_V = 6{,}9\ J\ K^{-1} mol^{-1}$

Für den konfigurativen Anteil bleiben

$$\Delta S_{konf} = 2{,}4\ J\ K^{-1} mol^{-1} \simeq R \ln \tfrac{4}{3}$$

Arntz (1) erhält aus auf den Schmelzpunkt extrapolierten κ_T und α_p Daten nach Gl.(5.6) $\Delta S_V = 5{,}8\ J\ K^{-1} mol^{-1}$.

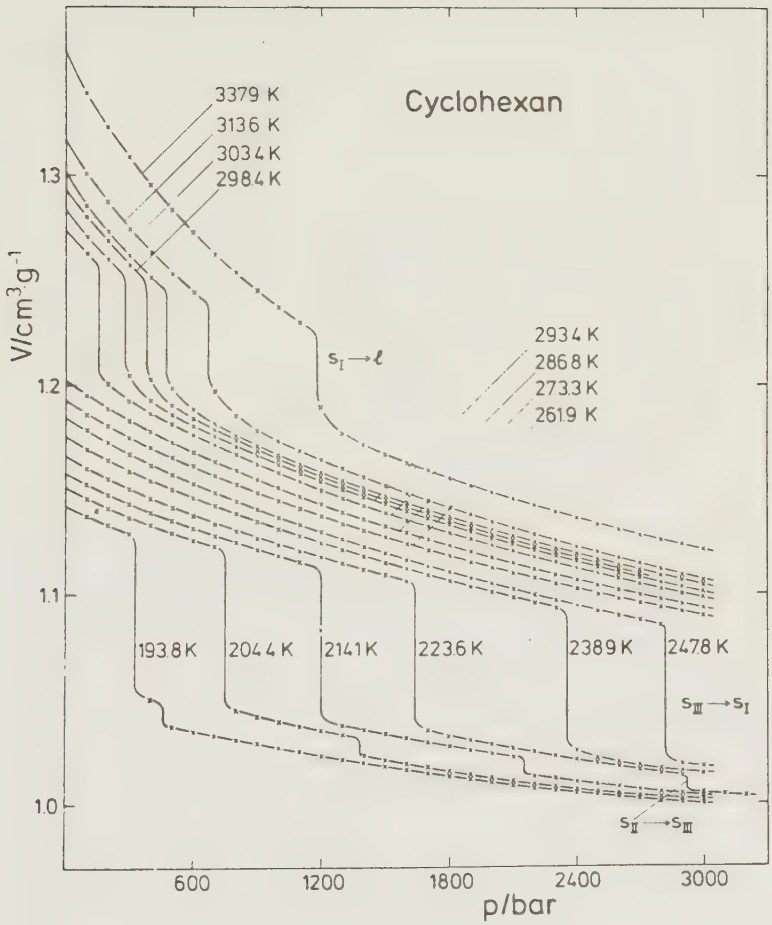

Abb. 37 Isothermen im V(p) Diagramm nach (88)

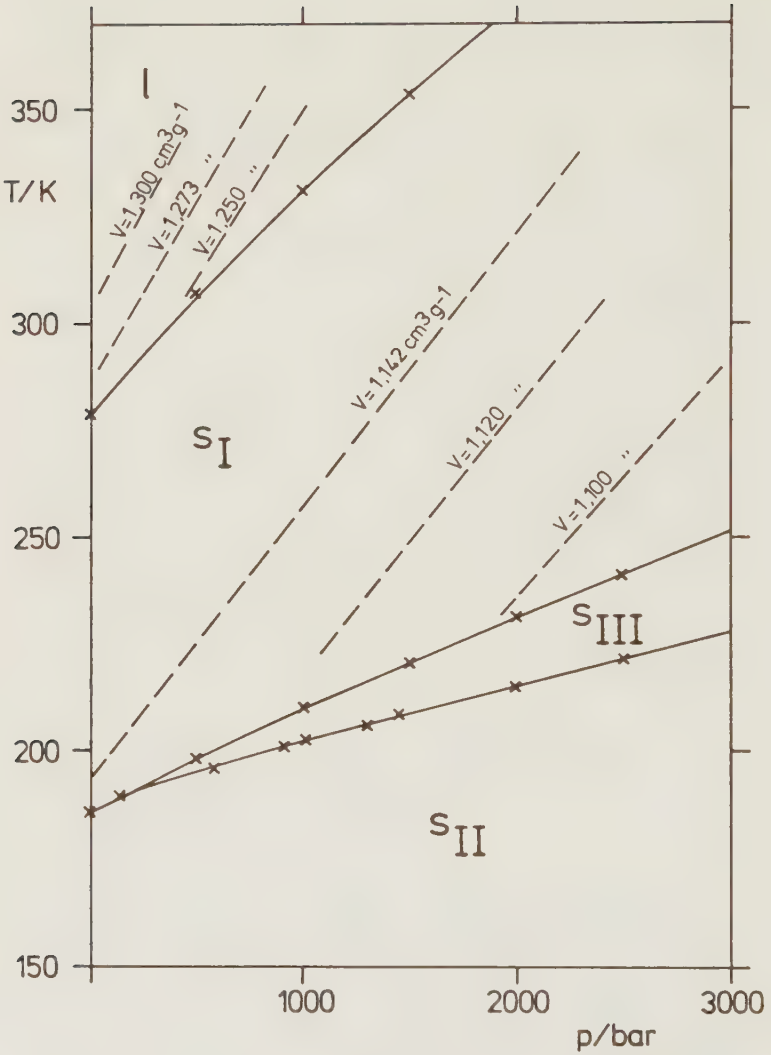

Abb. 38 Isochoren aus Abb. 37 im Phasendiagramm (13o) von Cyclohexan

$s_{II} \rightarrow s_I$

$\Delta S_{tr} = 36,1\ J\ K^{-1} mol^{-1}$ (14)

$\Delta V_{tr} = 8,3\ cm^3\ mol^{-1}$ (88)

$\rightarrow \quad \Delta S_V = 15,6\ J\ K^{-1} mol^{-1}$

Damit verbleibt nach Gl.(5.3)

$$\Delta S_{konf} = 2o,5\ J\ K^{-1} mol^{-1} \approx R \ln 12$$

$s_{III} \rightarrow s_I$ 75o bar

$\Delta S_{tr} = 27,3\ J\ K^{-1} mol^{-1}$ (88)

$\Delta S_{tr} = 28,4\ J\ K^{-1} mol^{-1}$ (1)

$\Delta V_{tr} = 6,4\ cm^3\ mol^{-1}$ (88)

$\Delta S_V = 12,2\ J\ K^{-1} mol^{-1}$

Für ΔS_{konf} bleiben

$\Delta S_{konf} = 16,2\ J\ K^{-1} mol^{-1} \approx R \ln 7$ bzw.

$\approx 15,1\ J\ K^{-1} mol^{-1} \approx R \ln 6$

5.4. Diamantan

Im Diamantan beobachtet man zwei Arten von fest-fest Umwandlungen. Der Übergang ($s_{III} \rightarrow s_{II}$) erfolgt ohne Verzögerung beinahe schlagartig. Bei der Umwandlung von der Phase s_{II} zur plastischen Phase s_I erhält man einen breiten Peak, der auf eine zum Teil kinetisch kontrollierte Umwandlung hinweist. Spinella et al.(1o3) berichten dazu, daß bei ihren Wärmekapazitätsmessungen im Bereich der ($s_{II} \rightarrow s_I$) Umwandlung eine relativ lange Zeit bis zur Einstellung eines Gleichgewichtszustands in der Probe verging. Die Peaks der ($s_{III} \rightarrow s_{II}$) Umwandlung werden mit steigendem Druck deutlich breiter, siehe Abb. 23. Dies könnte auf eine Änderung des Umwandlungsmechanismus hinweisen, siehe Kap. 5.4.1.

Die Normaldruckumwandlungsentropien deuten Spinella et al. nach dem Verfahren von Guthrie und McCullough, wobei sie allerdings die gesamte Entropieänderung der Zunahme der Orientierungsunordnung zuschreiben und die Aufweitung des Gitters vernachlässigen. $\Delta S(s_{III} \rightarrow s_{II}) = 1o{,}81\ J\ K^{-1} mol^{-1}$ wird als etwa R ln 4 gedeutet, $\Delta S(s_{II} \rightarrow s_{I}) = 2o{,}35\ J\ K^{-1} mol^{-1}$ als etwa R ln 11 = R ln 44/4. Diese Ergebnisse sollten kritisch geprüft werden. Eine Kombination der Symmetrieelemente zwischen Gitter und Molekül sollte schwierig sein, wenn die Kristallstruktur unbekannt ist, wie im Falle der Phase s_{II}, und die Phase s_I nach neueren Untersuchungen von Evans (116) hexagonal ist, während Spinella et al. von kubischer Geometrie ausgehen. Schließlich wird insgesamt die sehr große Zahl von 44 Orientierungen für Diamantan im plastischen Gitter angenommen.

Das von Clark (1o2) vorgeschlagene Modell zur Korrelation der Umwandlungsentropien polycyclischer Substanzen mit den geometrischen Abmessungen der Moleküle wird dort auch auf Diamantan angewandt. Die beiden Umwandlungen werden aber nicht getrennt behandelt. Der Bereich der plastischen Phase erstreckt sich dann von 412,6 K bis 516,7 K und die Summe $\Delta S(s_{III} \rightarrow s_{II}) + \Delta S(s_{II} \rightarrow s_{I})$ wird als Gesamtumwandlungsentropie eingesetzt. Nach Berechnung der Exzeßentropie ΔS_τ nach Gl.(5.2a) mit $|D_2 - D_1| = 2{,}o$ für Diamantan bleibt nach Aufspaltung der Entropie entsprechend Gl.(5.2)

$$\Delta S_{tr} = \Delta S_\tau + R \ln \frac{N_2}{N_1} \qquad (5.2)$$

eine Gesamtkonfigurationsentropie von R ln 4. Eine Konfigurationsentropie ΔS_{konf} von nur je R ln 2 erscheint aber bei der gegebenen Geometrie des Diamantan etwas zu klein.

In der festen Phase s_{III} lassen sich nach NMR Untersuchungen von Britcher und Strange (75), Röntgenstreuexperi-

menten von Evans (118) und Ramanuntersuchungen von Jenkins (119) Schaukelbewegungen des Moleküls nachweisen, die als behinderte Orientierungen um die C_3-Achse des Moleküls gedeutet werden, siehe Abbildung 39.

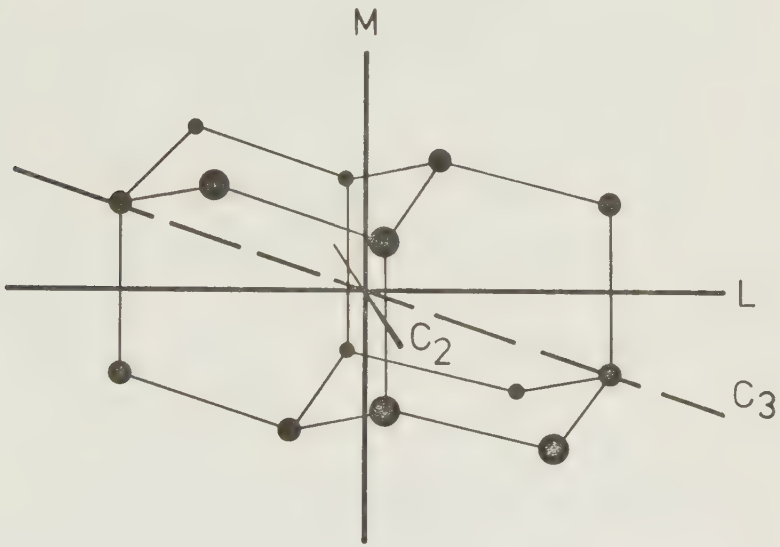

Abb. 39 Symmetrieachsen des Diamantanmoleküls

Bei der Phasenumwandlung ($s_{III} \rightarrow s_{II}$) werden Rotationen um die 3-zählige Achse möglich. Die entstehende Phase s_{II} ist nicht plastisch. Noch vor Erreichen der Phasenumwandlung ($s_{III} \rightarrow s_{II}$) beeinflussen Schaukelbewegungen um die L-Achse, Abb. 39, die NMR Messungen. Welche Orientierungen beim Phasenübergang zur plastischen Phase s_I zusätzlich erreicht werden, konnte nicht bestimmt werden. Die weiteren NMR Ergebnisse für die Phase s_I werden von Britcher als mit Temperaturerhöhung zunehmende Selbstdiffusion der Moleküle gedeutet. Die Verweilzeit eines Diamantanmoleküls

auf einem Gitterplatz nimmt zwischen dem ($s_{II} \rightarrow s_I$) Übergang und der Schmelztemperatur von 10^{-5} s um zwei Zehnerpotenzen auf 10^{-7} s ab.

Aus all diesen Ergebnissen läßt sich noch keine Aussage über den Konfigurationsanteil der Umwandlungsentropie machen. Offensichtlich spielen aber andere Achsen, z.B. 3-zählige, eine Rolle, die in den Ergebnissen von Spinella oder Clark explizit nicht auftreten.

5.4.1. Extrapolation der Konfigurationsentropie

Spaltet man die Entropieänderung ΔS_{tr} eines Phasenübergangs entsprechend Gl.(5.3) auf

$$\Delta S_{tr} = \Delta S_{konf} + \Delta S_V \tag{5.3}$$

kann man die Aufteilung prinzipiell von zwei Seiten her anfangen. Entweder man bestimmt aus pVT Daten ΔS_V, wie für Cyclohexan in Kap. 5.3.1. gezeigt, oder man macht einen Ansatz zur Festlegung des konfigurativen Anteils. Kombiniert man Gl.(5.3) mit Gl.(5.5) ergibt sich

$$\Delta S_{tr} = \Delta S_{konf} + \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \, dV \tag{5.8}$$

$$\Delta S_{tr} = \Delta S_{konf} + \overline{\beta_V} \, \Delta V_{tr} \tag{5.8a}$$

$\overline{\beta_V}$ bedeutet dabei den mittleren Spannungskoeffizienten im Umwandlungsbereich. Trägt man ΔS_{tr} gegen ΔV_{tr} auf, ergibt sich eine Kurve, deren Ordinatenabschnitt der Konfigurationsentropie entspricht. Die Kurve wird zu einer Geraden, wenn $\overline{\beta_V}$ als konstant angesehen werden kann. Wertepaare ΔS_{tr} - ΔV_{tr} liefern die vorliegenden Messungen.

Für Cyclohexan wurde in Kap. 5.3.1. aus pVT Daten der Anteil ΔS_V für das Schmelzen und die fest-fest Umwand-

lungen berechnet und daraus ΔS_{konf} bestimmt als verbleibenden Rest entsprechend $\Delta S_{konf} = \Delta S_{tr} - \Delta S_V$. Bei einer Auftragung von $\Delta S_{tr} - \Delta V_{tr}$ Wertepaaren entsprechend der Gl.(5.8a) müßte sich bei der Extrapolation des Ordinatenabschnitts der gleiche Wert für ΔS_{konf} ergeben. Wie weit dies mit Daten von Arntz (1), Wisotzki (88) und Würflinger (1o8) der Fall ist, soll die Abbildung 4o zeigen.

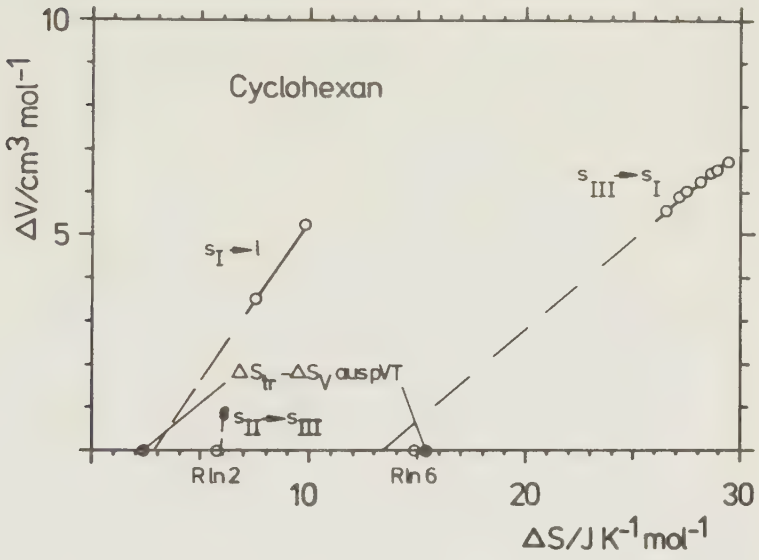

Abb. 4o Extrapolation der Konfigurationsentropien der Phasenumwandlungen in Cyclohexan

ΔS_{tr}- und ΔV_{tr}-Werte werden gewöhnlich mit Hilfe der Gleichung von Clausius-Clapeyron aus der jeweils bekannten Größe berechnet. Die dabei auftretenden Fehler aus der Steigung der Koexistenzlinie kann man ausschließen,

wenn direkt gemessene ΔV_{tr} und direkt gemessene $\Delta H/T$ Werte gegeneinander aufgetragen werden.

Die in Kap. 5.3.1. berechneten Werte der Konfigurationsentropie ΔS_{konf}, die in der Abb. 4o durch gefüllte Kreise markiert sind, und die Schnittpunkte der als Geraden extrapolierten ΔV-ΔS Kurven stimmen recht gut überein. Der konfigurative Anteil der Umwandlungsentropie des $(s_{III} \rightarrow s_I)$ Phasenübergangs im Cyclohexan ergibt sich im Mittel zu

$$\Delta S(s_{III} \rightarrow s_I)_{konf} \approx R \ln 6 \qquad \text{(Cyclohexan)}$$

In die Abbildung sind außerdem Wertepaare für die $(s_{II} \rightarrow s_{III})$ Umwandlung nach den Messungen von Arntz (1) eingezeichnet. Die Extrapolation liefert

$$\Delta S(s_{II} \rightarrow s_{III})_{konf} \approx R \ln 2 \qquad \text{(Cyclohexan)}$$

Aus den beiden so erhaltenen Werten folgt, daß sich die Zahl der Orientierungen des Cyclohexanmoleküls von der Phase s_{II} bis zur Phase s_I insgesamt um den Faktor 12 vergrößert. Dieses Ergebnis stimmt überein mit dem in Kap. 5.3.1. berechneten Wert für die direkte $(s_{II} \rightarrow s_I)$ Umwandlung unterhalb des Tripelpunkts von

$$\Delta S(s_{II} \rightarrow s_I)_{konf} \approx R \ln 12 \qquad \text{(Cyclohexan)}$$

Nach diesem positiven Test für die Methode sollen die Anteile ΔS_{konf} der einzelnen Umwandlungen im Diamantan mit den Daten der Tabelle 16 bestimmt werden. Die entsprechende Auftragung zeigt Abb. 41.

Die Abbildung 41 zeigt in zweierlei Hinsicht bemerkenswerte Ergebnisse:

Die ΔV-ΔS Kurve des Schmelzens $(s_I \rightarrow l)$ läßt sich auf den Koordinatenursprung extrapolieren.

Die ΔV-ΔS Kurven der fest-fest Umwandlungen im Diamantan haben Knicke.

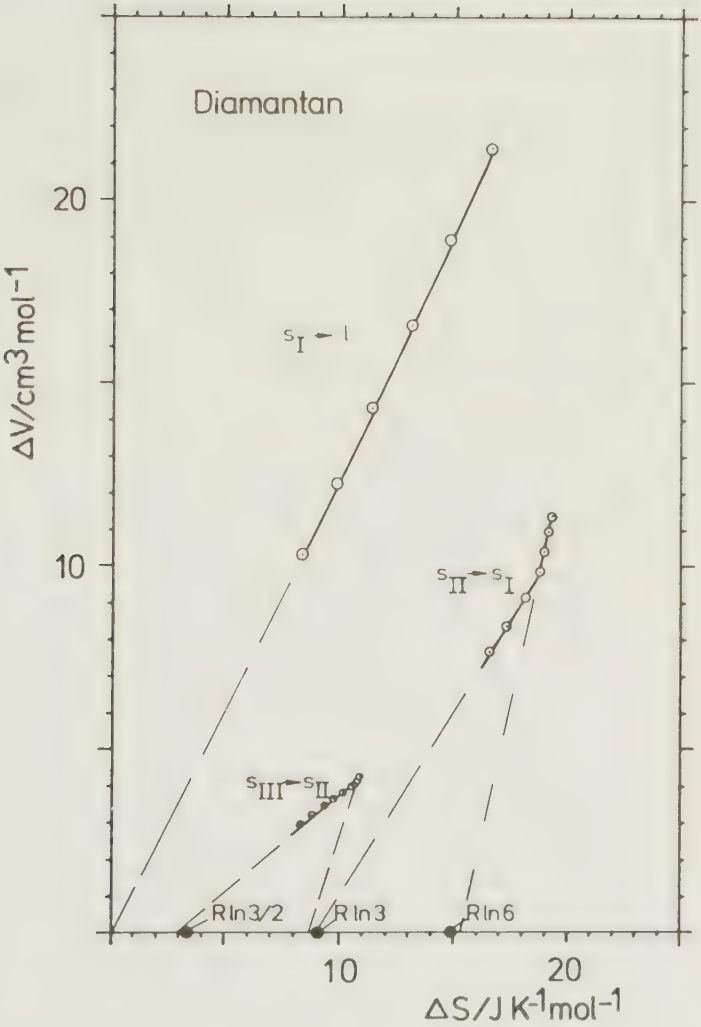

Abb. 41 Extrapolation der Konfigurationsentropien der Phasenumwandlungen im Diamantan

$(s_I \rightarrow l)$

Wenn die $\Delta V(s_I \rightarrow l)$ - $\Delta S(s_I \rightarrow l)$ Kurve tatsächlich durch den Nullpunkt laufen würde und damit ΔS und ΔV gemeinsam verschwänden, könnte man einen kritischen Punkt auf der Schmelzdruckkurve extrapolieren. Messungen, die näher an den kritischen Punkt heranführen, sind wegen der zu hohen Temperatur mit der gegebenen Apparatur nicht möglich. Daß es sich dabei um einen echten kritischen Punkt handelt, d.h. die bis dahin feste Phase s_I und die Flüssigkeit & würden identisch, wäre recht ungewöhnlich. Es könnte sich um einen trikritischen Punkt handeln, an dem die Umwandlungsanteile 1.Ordnung, ΔV und ΔS, zu null werden, die Phasen aber nicht identisch werden.

Bei der Extrapolation auf $\Delta V_{tr} = 0$ ist im Rahmen der Fehlergrenzen durchaus noch ein endlicher Wert für ΔS_{konf} zu erreichen. Dies bedeutet nach Clausius-Clapeyron eine horizontale Koexistenzlinie im T(p) Diagramm. Trägt man für Diamantan $\Delta S(s_I \rightarrow l)$ und $\Delta V(s_I \rightarrow l)$ im gleichen Diagramm gegen den Druck auf, kann man schon bei 12oo bis 13oo bar ΔS und ΔV gemeinsam auf null extrapolieren, Abbildung 42.

Wenn die Schmelzdruckkurve, Gl.(4.3), als Parabel extrapoliert werden kann, erhält man bei 125o bar, bei einer Schmelztemperatur von 67o K, noch eine Steigung der Kurve von 117 K/kbar. Damit wäre die Steigung kaum geringer als die Anfangssteigung der T(p) Kurve bei Normaldruck. Eine horizontale Schmelzdruckkurve sollte in dem Bereich, wo ΔV und ΔS auf null extrapoliert werden können, nicht zu erwarten sein.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß bisher alle Versuche, aufgrund ähnlicher Überlegungen einen kritischen Punkt auf der Schmelzdruckkurve zu finden, fehlgeschlagen sind (12o). Außerdem sei eine prinzipielle Schwierigkeit erwähnt, die bei Annäherung an einen kritischen Punkt auftritt. Nach der van't Hoffschen Gleichung für die Gefrierpunktserniedrigung bewirkt eine gegebene Menge an Verunreinigung in der Probe eine um so größere

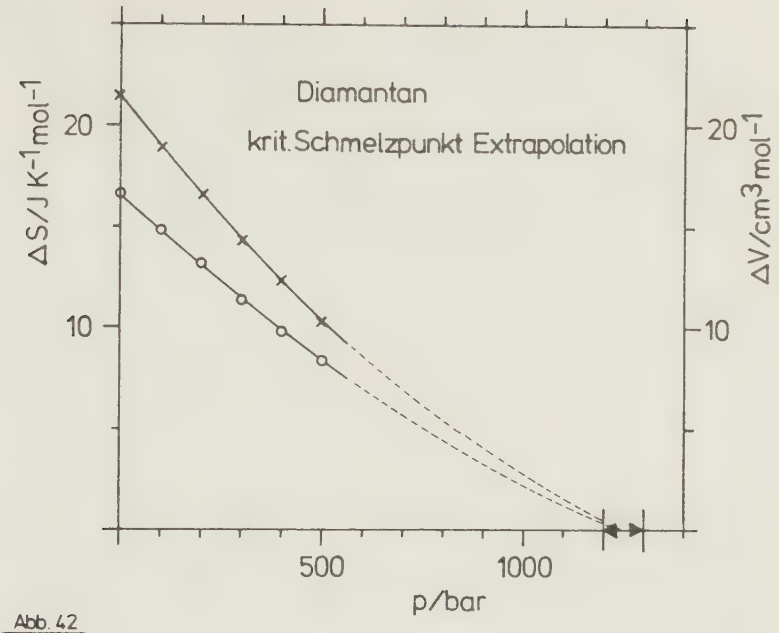

Abb. 42

Extrapolation eines kritischen (trikritischen) Schmelzpunktdrucks für Diamantan

Erniedrigung der Umwandlungstemperatur entsprechend einem breiteren Peak, je kleiner die Schmelzenthalpie ist. Bei genügender Annäherung an den eventuellen kritischen Punkt wird man einen Peak erwarten müssen, der so breit und flach ist, daß er nicht mehr registriert werden kann, ohne das deshalb die Umwandlungsenthalpie zu null geworden sein muß.

Fest-fest Umwandlungen

Ein Abbiegen oder Abknicken der Kurven in ΔV-ΔS Auftragungen zum Koordinatenursprung hin, wie in Abb. 41, ist

auch von anderen Autoren, allerdings bei der Untersuchung des Schmelzverhaltens, gefunden worden (12o).

Aus den Extrapolationen vor und nach dem Knick erhält man unterschiedliche Konfigurationsentropien ΔS_{konf}. Das Verhältnis der Orientierungsmöglichkeiten der Moleküle in den koexistierenden Phasen verändert sich entlang der Koexistenzlinie.

$(s_{III} \rightarrow s_{II})$

Die Extrapolation der Werte aus dem Druckbereich bis etwa 1ooo bar führt zu einer Konfigurationsentropie von etwa

$$\Delta S(s_{III} \rightarrow s_{II})_{konf} \simeq R \ln 3$$

Dieses Ergebnis läßt sich leicht mit der oben erwähnten Orientierung um die 3-zählige Achse im Diamantan erklären, die beim Übergang in die Phase s_{II} möglich werden soll.

Aus oberhalb von 1ooo bar gemessenen Werten ergibt die Extrapolation etwa

$$\Delta S(s_{III} \rightarrow s_{II})_{konf} \simeq R \ln \frac{3}{2}$$

Man kann auf zwei Arten versuchen, die Veränderung des Verhältnisses der Anordnungsmöglichkeiten in den benachbarten Phasen zu erklären. Entweder nimmt die Zahl der Möglichkeiten in der Hochtemperaturphase mit dem Druck ab, z.B. durch Kompression des Gitters und damit Verkleinerung des freien Volumes, oder die Zahl der möglichen Orientierungen in der Tieftemperaturphase nimmt zu, durch die höhere Temperatur bei der Phasenumwandlung und damit den höheren Energieinhalt der Moleküle.

Für die zweite Möglichkeit spricht, daß Britcher und Strange bei Annäherung an die $(s_{III} \rightarrow s_{II})$ Umwandlung bei Normaldruck schon zunehmende Schaukelbewegungen des

Diamantan um die L-Achse, Abb. 39, finden. Bei einer höheren Temperatur sollte die Schaukelbewegung in eine Drehbarkeit übergehen können. Eine Drehung um die L-Achse um $18o^{o}$ führt zu einer zweiten Vorzugslage des Moleküls. Zwei statt einer möglichen Lage des Moleküls im Gitter der Phase s_{III} führen aber nur dann zu einer Konfigurationsentropie von R ln 3/2, wenn die Zahl möglicher Orientierungen in der Phase s_{II} unverändert bei 3 bleibt. Dazu müßte die in der Phase s_{III} unterhalb der Umwandlungstemperatur zur Phase s_{II} mögliche Drehbarkeit um die L-Achse im Gitter der Phase s_{II} (Struktur leider unbekannt) behindert sein.

Bei der ($s_{III} \rightarrow s_{II}$) Umwandlung wird mit steigendem Druck eine Verbreiterung der Peaks beobachtet, Abb. 23. Das könnte als Indiz für eine Änderung des Umwandlungsmechanismus gewertet werden. Es besteht aber keine direkte Korrelation zwischen dem Abknicken im ΔV-ΔS Auftrag und der Peakverbreiterung. Während die Veränderung der Konfigurationsentropie bei etwa 1ooo bar einsetzt, kann bei Drücken bis zu 25oo bar ein scharfer Peak registriert werden.

($s_{II} \rightarrow s_{I}$)

Die Extrapolation aus Wertepaaren bis etwa 15oo bar liefert eine Konfigurationsentropie ΔS_{konf} von etwa

$$\Delta S(s_{II} \rightarrow s_{I})_{konf} \simeq R \ln 6$$

Das bedeutet, in der plastischen Phase s_{I} hat das Diamantan im hexagonalen Gitter 18 Möglichkeiten der Orientierung im Vergleich zu einer einzigen in der festen Phase s_{III}.

Diamantan werden außer der 3-zähligen Rotationsachse insgesamt noch drei weitere Achsen zugeordnet. Die Achsen M und C_2 stehen senkrecht zueinander und zur Achse L (123).

Um alle 3 Achsen sind je 2 Orientierungen möglich, wobei nur die $18o^{o}$ Drehung um die C_2 Achse zu identischen Anordnungen führt, Abb. 39. Sind in der Phase s_I die Orientierungen um alle drei Achsen C_2, L und M möglich, ergeben sich 6 unterscheidbare Anordnungen. Die Rotation um die Achse C_3 sollte bei einer Aktivierungsenergie von nur 2o kJ mol^{-1} in beinahe jeder Ausrichtung des Moleküls relativ zum Gitter möglich sein. Die Aktivierungsenergie für die Rotationen um die drei übrigen Achsen beträgt etwa 95 kJ mol^{-1} (75). Aus den 6 Anordnungen um die 3 Achsen ergeben sich dann insgesamt 18 verschiedene Orientierungen des Diamantan.

Die Kristallsymmetrie der Phase s_I wurde bei diesen Überlegungen nicht berücksichtigt. Es ist aber auch fraglich, wie weit eine Korrelation der Molekülorientierungen zu Symmetrieelementen des Gitters in einer plastischen Phase mit ausgeprägter Selbstdiffusion nötig bzw. sinnvoll ist.

Oberhalb 15oo bar erhält man aus der Abbildung 41 eine Konfigurationsentropie

$$\Delta S(s_{II} \rightarrow s_I)_{konf} \simeq R \ln 3$$

Entweder die freie Orientierung in der plastischen Phase s_I wird behindert, so daß sich nur noch die Hälfte der möglichen Anordnungen ergibt, oder die Zahl der Anordnungen im Gitter der Phase s_{II} verdoppelt sich. Da die Kristallstruktur der Phase s_{II} noch nicht bekannt ist, läßt sich exakt nicht beschreiben, welche Orientierungen das Diamantanmolekül einnehmen kann.

Sollte in der Phase s_{II} bei höheren Temperaturen die Orientierung um eine der Achsen C_2, L oder M möglich werden, wird sich die Zahl der Anordnungen in dieser Phase von 3 auf 6 erhöhen, womit die oberhalb 15oo bar beobachtete Konfigurationsentropie $\Delta S(s_{II} \rightarrow s_I)_{konf} = R \ln 3$ plausibel wird.

Möglich wäre eine Orientierung um die L-Achse. Die Drehbarkeit um diese Achse war für hohe Temperaturen in der Phase s_{III} bereits angenommen worden. Direkt oberhalb der Umwandlungstemperatur zur Phase s_{II} sollte die Drehbarkeit in dem veränderten Gitter der Phase s_{II} behindert sein, siehe oben. Bei erhöhter Temperatur aber könnte die Rotation um die L-Achse auch in der Phase s_{II} einsetzen. Außerdem, unabhängig von Betrachtungen der Kristallstruktur, kann einer Rotation um die L-Achse der Vorzug gegeben werden gegenüber den als einziger Alternative möglichen Rotationen um die C_2- oder die M-Achse, da die L-Rotation das kleinste Trägheitsmoment hat.

Eine bei Druckerhöhung einsetzende Behinderung der freien Orientierung in der Phase s_I würde eine Änderung des Schmelzmechanismus bedeuten. Im Gegensatz zu den Daten aus Abb. 41 ergäbe sich dann eine endliche Konfigurationsentropie und es gäbe keinen kritischen (trikritischen) Punkt auf der Schmelzdruckkurve.

Mit den oben beschriebenen Orientierungsmöglichkeiten des Diamantanmoleküls in der plastischen Phase s_I ist die für eine Konfigurationsentropie von R ln 3 erforderliche Anzahl von 9 Anordnungen nur schwer vorstellbar. Zur Beschreibung der Konfigurationsentropie oberhalb 1500 bar, sollte der Möglichkeit einer verdoppelten Zahl von Orientierungen in der Tieftemperaturphase s_{II} der Vorzug gegeben werden.

Das hier in Kap. 5.4.1. beschriebene Verfahren zur Bestimmung der Konfigurationsentropie ΔS_{konf} aus Hochdruckmessungen führt zu Ergebnissen, bei denen man die Anzahl der zur Erläuterung der Konfigurationsentropie notwendigen Orientierungen der Moleküle aus relativ einfachen Symmetriebetrachtungen ableiten kann. Es ist nicht mehr notwendig, einem so einfach gebauten Molekül wie Diamantan 44 ver-

schiedene Orientierungen zuzuschreiben.

Die bestimmten Konfigurationsentropien können als sicher angesehen werden, die Interpretationen dagegen können sich nur zum Teil auf Messungen stützen. Untersuchungen über die Kristallstruktur der Phase s_{II} und Berechnungen der Aktivierungsenergien der Rotationen des Moleküls in dieser Phase, ähnlich wie es für die Struktur der Phase s_{III} erfolgt ist (123), würden die Interpretation wesentlich erleichtern.

5.5. Polyethylen

Das bei Polyethylen beobachtete Auftreten einer neuen festen Phase bei erhöhtem Druck wird von Pople und Karasz für $0{,}325 < \nu < 0{,}665$ berechnet. Da ν als druck- und volumenunabhängig angenommen wird, läßt sich das Auftreten einer neuen festen Phase qualitativ so beschreiben, daß Bewegungsvorgänge, die bei tieferer Temperatur eingefroren sind, bei einer genügend hohen Temperatur möglich sind und zur Ausbildung einer neuen Phase führen. Um dieses Modell auf Polymere übertragen zu können, muß der Begriff "Bewegungsvorgänge" spezifiziert werden. Polyethylen kann sicherlich nicht als ganzes Molekül auf einem Gitterplatz frei rotieren. In höheren n-Alkanen können Phasenumwandlungen auf verschiedene, durch Rotationen entstandene Orientierungen innerhalb der Ketten und der Ketten untereinander zurückgeführt werden (74). Es werden auch Reorientierungen von Molekülteilen beschrieben (94,95).

Bei der Kristallisation von Polyethylen bei Drücken unterhalb des Tripelpunkts beobachtet man unvollständige Kristallisation. Die Kristallisation in der hexagonalen Phase s_{II} dagegen ist nahezu quantitativ und führt zu großen Kristalliten. Die in der Phase s_{II} einmal gewonnene Kristallinität bleibt in der orthorhombischen Phase erhalten (91,92). In den kleinen Kristalliten bei $p < p_{trp}$

liegen die Polymerketten gefaltet vor (124). In den großen Kristalliten, die bei $p > p_{trp}$ erhalten werden, liegen gestreckte Polymerketten vor (chain extended polyethylene). In der Schmelze liegen die Polymerketten als lockere leicht gewundene Kettenbündel mit Kinken vor (128). Bei der Kristallisation nun müssen sich die so gewundenen Ketten mit möglichst wenig Störstellen falten oder als vollständig gestreckte Ketten zusammenlegen, um Kristallite zu bilden. Die dafür notwendige Rotationsenergie um C-C Bindungen der Kette ist bei Temperaturen unterhalb des Tripelpunkts nicht ausreichend vorhanden, nur energiereiche Teilchen schaffen die Kristallisation sofort. Tempern erhöht die Kristallinität, sie bleibt aber unvollständig. Bei Temperaturen oberhalb des Tripelpunkts ist die thermische Energie groß genug, um die Ketten ausrichten zu können und den langen Molekülen eine gewisse Mobilität zu ermöglichen. Die bei Pople und Karasz definierte Energiebarriere gegen eine Umorientierung der Moleküle im Kristallgitter geht dann über in eine intramolekulare Energiebarriere gegen die Auffaltung der Ketten. Mit diesem etwas modifizierten Pople-Karasz Formalismus läßt sich das Phasen- und Kristallisationsverhalten von linearem Polyethylen in den Rahmen der Betrachtungen über plastische Kristalle einbeziehen. Die Aktivierungsenergie für die Rotation um eine C-C Bindung von einer trans- in eine gauche-Stellung beträgt z.B. für Butan etwa 15 kJ mol^{-1}, für die Drehung einer Polyethylenkette zu einer Kinke nach Berechnungen von Wobser (129) etwa 3o kJ mol^{-1} und liegt damit im Bereich der Aktivierungsenergien, die für die Rotationen des Diamantan bestimmt wurden.

Lineares Polyethylen ist als extrem langes n-Alkan aufzufassen und seine Eigenschaften sollten denen der Alkane gegenübergestellt werden. Bevor die Umwandlungsentropien für Polyethylen diskutiert werden können, sollte man versuchen,

die mit den Umwandlungen in Alkanen verbundenen Änderungen der Konfigurationsentropien zu bestimmen und zu deuten.

Aussagen über die Konfigurationsentropie ΔS_{konf} sind bei flexiblen Molekülen wie n-Alkanen und Polyethylen schwierig. Die Konfigurationsentropie ergibt sich aus der Zahl aller real möglichen Konformationen der Kette (8o,81,86). Vom Standpunkt des Chemikers wäre es richtiger von einer Konformations- statt einer Konfigurationsentropie zu sprechen, zur Vereinheitlichung wird jedoch der Ausdruck Konfigurationsentropie beibehalten. Bei Polymeren sollten unmittelbar oberhalb des Schmelzpunkts nicht alle Konformationsisomere verwirklicht sein. Es bleibt eine gewisse Restordnung in der Polymerschmelze erhalten.

Snyder kommt bei der Analyse von IR Messungen zu dem Ergebnis, daß in der Schmelze von Alkanen und Polyethylen zwar keine ungestörten gestreckten Ketten mit nur trans verknüpften CH_2 Einheiten vorliegen, daß aber die Zahl der gauche-trans und gauche-gauche Verknüpfungen nicht groß ist und immer noch relativ gerade, wenn auch geknickte Ketten vorliegen. Auf der anderen Seite ist eine Erklärung des für Polyethylen erhaltenen IR Spektrums bei Annahme von nur gauche-gauche Verknüpfungen beinahe möglich (131).

Bei der Adsorption flüssiger n-Alkane auf Graphon ordnen sich die Ketten in gestreckter all-trans Form und bilden eine einer nematischen Phase ähnliche Struktur (132). Zwar nimmt diese Ordnung mit der Entfernung von der adsorbierenden Oberfläche schnell ab (133), doch läßt sich aus der Leichtigkeit, mit der sich die Moleküle ordnen, schließen, daß die Ketten nicht verknäult vorliegen. Sollte auch in der Schmelze der n-Alkane eine Restordnung bleiben, wäre die Konfigurationsentropie kleiner als die aus der Zahl der möglichen Anordnungen berechenbare. Mit steigender Temperatur der Schmelze wird dann die Konfigurationsentropie ihrem Maximalwert zustreben.

Man kann annehmen, daß auch entlang einer Schmelzdruckkurve

bei steigender Temperatur die Zahl der Konformationsisomeren direkt nach der Schmelztemperatur zunimmt und die Konfigurationsentropie größer wird. Rubcic (134) folgert aus einer Auftragung von ΔS- ΔV Wertepaaren der Alkane C_{12}, C_{15} und C_{18} nach Nelson et al.(135), daß sich die Konfigurationsentropie ΔS_{konf} des Schmelzens ab einer Temperatur von 37o K auf der Koexistenzlinie vergrößert, siehe Abbildung 43.

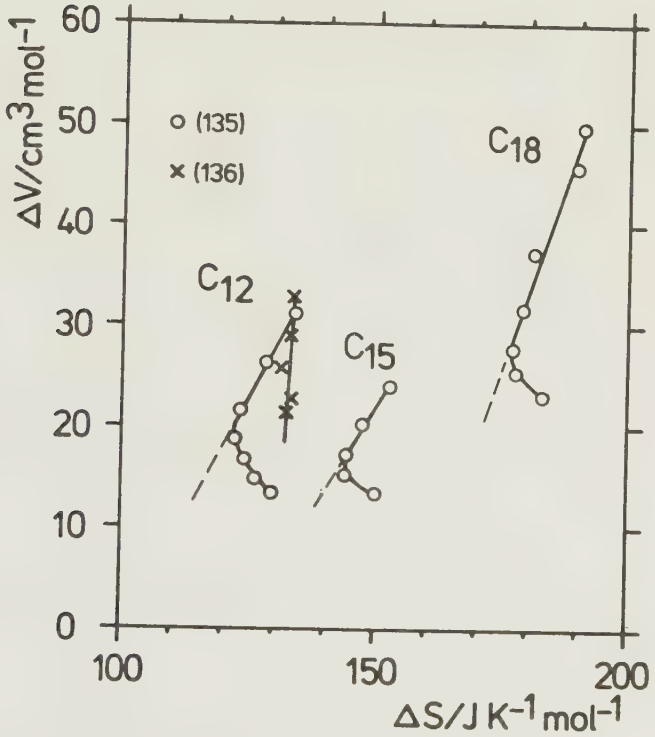

Abb. 43 Umwandlungsvolumen und -entropien von n-Alkanen

Das Abbiegen der Kurven zu höheren Umwandlungsentropien erfolgt erst bei Meßpunkten, die bei Drücken oberhalb 5ooo bar erhalten wurden, einem Druckbereich, in den es bisher keine Vergleichsmessungen gibt. Landau (136) erhält bei seinen pVT Messungen an Dodecan bis 3ooo bar zwar nahezu die gleichen ΔV Werte wie Nelson et al., aber andere Steigungen der T(p) Kurve. Die von Landau erhaltenen ΔV_{tr} - ΔS_{tr} Wertepaare sind in Abb. 43 mit eingezeichnet. Man erkennt eine ganz andere Charakteristik der Kurve. Abhängig von der Steigung der vermessenen Koexistenzlinie erhält man ΔV-ΔS Kurven mit oder ohne Anzeichen einer sich ändernden Umwandlungscharakteristik. Die Interpretation des Abbiegens der Kurven in Abb. 43 als Zunahme der Konfigurationsentropie wie bei Rubcic (134) sollte daher recht kritisch betrachtet werden.

Die Steigung einer Koexistenzkurve geht bei Verwendung der Gleichung von Clausius-Clapeyron sowohl in die Berechnung von ΔS Werten aus gemessenen ΔV Werten als auch in die umgekehrte Berechnung von ΔV Werten aus gemessenen $\Delta H/T$ Daten ein. Bei Extrapolationen von Kurven auf die Abszisse, wie in Abb. 43, haben wegen der starken Steigung der Kurven genaue ΔS Werte ein wesentlich größeres Gewicht als genaue ΔV Werte. Solange die ideale Kombination direkt gemessener ΔV Werte mit direkt gemessenen Entropien nicht möglich ist, sind aus kalorimetrischen Daten erhaltene Wertepaare vorzuziehen.

Turturro und Bianchi (87) haben für das Schmelzen ($s_I \rightarrow l$) ungeradzahliger n-Alkane unterhalb des Tripelpunkts die Änderungen der Konfigurationsentropien ΔS_{konf} aus $\Delta H/T$ Daten bestimmt. Entsprechend dem in Kap. 5.4.1. beschriebenen Verfahren soll nun aus einer Reihe von Literaturdaten ΔS_{konf} des Schmelzens von Alkanen extrapoliert werden. Da die Literaturdaten teilweise mit deutlichen Fehlern behaftet sind, soll nur versucht werden, die jeweiligen ΔV-ΔS Wertepaare den Werten von Turturro und Bianchi

zuzuordnen. In Abbildung 44 sind Daten für C_{11} (136), C_{15} (135), C_{19} (1o1), C_{21} und C_{26} (1o) zusammengestellt. Daten mit nur 2 Wertepaaren pro Substanz wurden nicht benutzt. Die experimentell bestimmten Konfigurationsentropien sind auf der Abszisse für die einzelnen Alkane angedeutet.

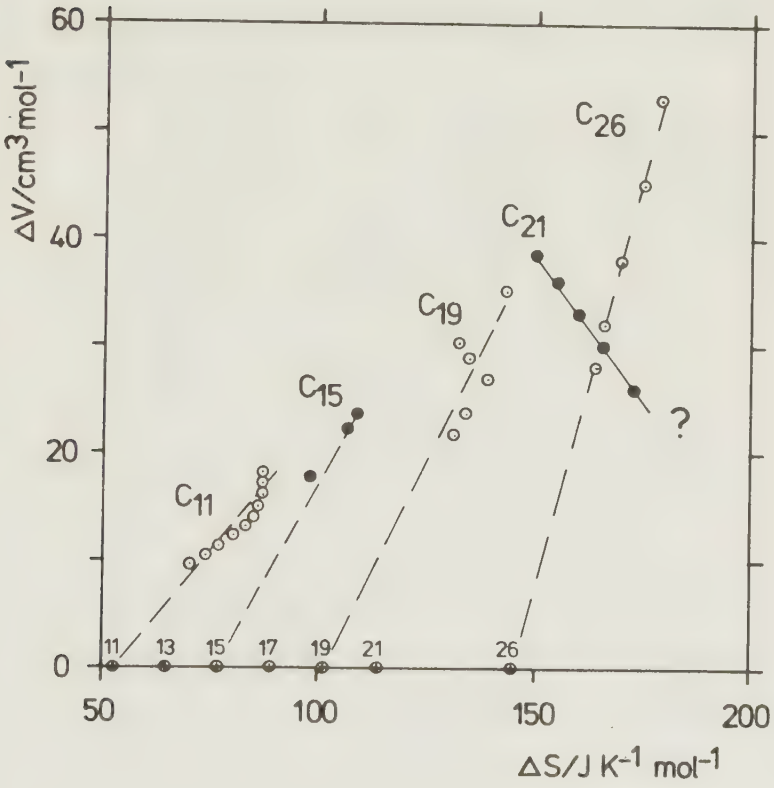

Abb. 44 Zuordnung experimenteller Konfigurationsentropien zu ΔV-ΔS Literaturdaten

Abb. 44 zeigt, daß die Zuordnung möglich ist, wenngleich man nicht sagen kann, daß sich die berechneten Ordinatenabschnitte aus den ΔV-ΔS Daten ergeben. Man erkennt zum Teil Übereinstimmungen der Werte wie bei C_{26}, aber auch falsche Tendenzen, wie bei C_{21}. Besonders die Werte für C_{19} verdeutlichen, daß aufgrund der Fehler der Literaturdaten keine bessere Übereinstimmung zu erwarten ist. Bei C_{21} dürfte ein systematischer Meßfehler die Ursache für die falsche Tendenz in der ΔV-ΔS Auftragung sein.

Trotz der nicht überzeugenden Übereinstimmungen zwischen aus Literaturdaten extrapolierten und experimentell bestimmten Konfigurationsentropien in Abb. 44 , sollte bei Daten ausreichender Genauigkeit auch bei flexiblen Molekülen die Extrapolation des Anteils ΔS_{konf} an der gesamten Umwandlungsentropie möglich sein.Die in der vorliegenden Arbeit gemessenen Werte für Polyethylen und Daten von Hexacosan,bei denen die Zuordnung zu den Ergebnissen von Turturro und Bianchi ohne Schwierigkeiten möglich ist, werden einander gegenübergestellt. Um den Vergleich zu ermöglichen, werden die ΔV- und ΔS-Werte auf die CH_2 Einheit bezogen. Die Extrapolation mit ΔV-ΔS Wertepaaren aller Phasenlinien der beiden Substanzen ist in Abb. 45 gezeigt.

Die Auftragung von Umwandlungsdaten, die auf eine CH_2-Ketteneinheit bezogen sind, Abb. 45, erlaubt überraschend einfache Aussagen über den Umwandlungsmechanismus der Alkane. Die ΔV-ΔS Kurven des Hexacosans lassen sich auf die folgenden Konfigurationsentropien bei $\Delta V_{tr} = 0$ extrapolieren.

<u>Hexacosan</u>	$\Delta S(s_{II} \rightarrow s_I)_{konf} \approx R \ln 3/2$	pro CH_2
	$\Delta S(s_I \rightarrow l)_{konf} \approx R \ln 2$	pro CH_2
	$\Delta S(s_{II} \rightarrow l)_{konf} \approx R \ln 3$	pro CH_2

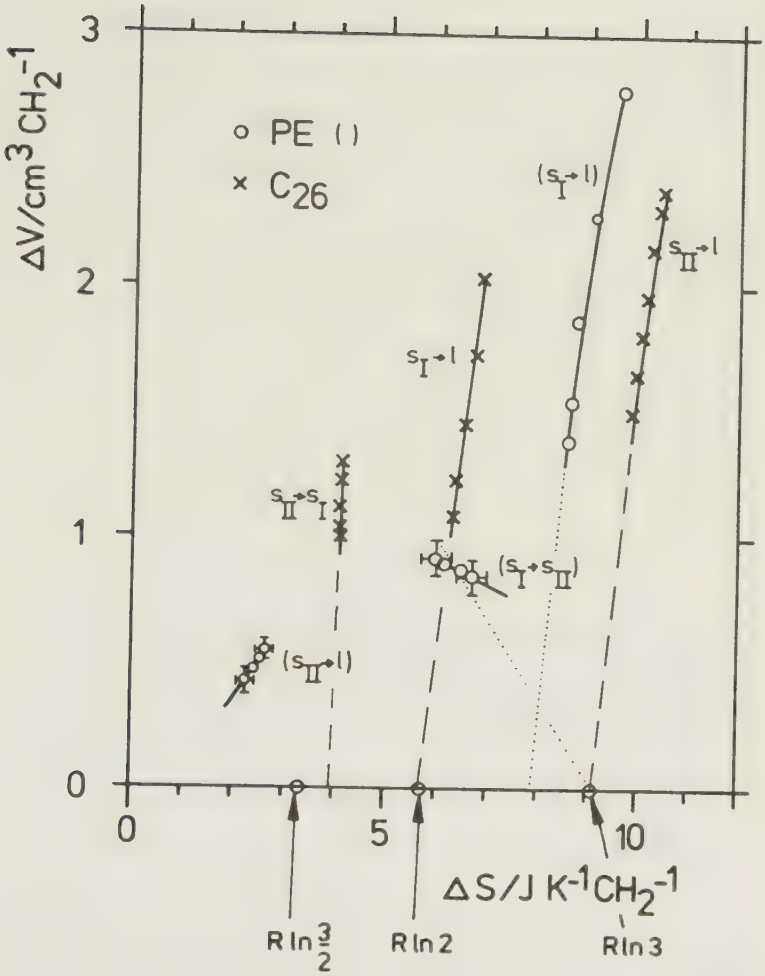

Abb. 45 Extrapolation der Konfigurationsentropie in Alkanen und Polyethylen

$s_{II} \rightarrow l$

Beim Übergang vom geordneten Kristall zur flüssigen Phase tritt insgesamt eine Konfigurationsentropie auf von

$$\Delta S(s_{II} \rightarrow l)_{konf} \simeq R \ln 3 \text{ pro } CH_2 \text{ Gruppe}$$

Man erhält 3 unterscheidbare Anordnungen, wenn Rotationen um die C-C Bindungen der Ketten stattfinden, bei denen alle 3 in der Abb. 46 gezeigten Orientierungen erreicht werden.

Abb. 46 Orientierungen um eine C-C Bindung in Alkanketten

Das bedeutet eine Stütze für das einfachste Modell einer Kette in der Alkanschmelze, das Modell der frei rotierenden Kette. Den Beitrag ΔS_{konf} für ein Alkan mit n C-Atomen erhält man nach

(5.9) $$\Delta S(s_{II} \rightarrow l)_{konf} = R \ln 3^{n-1}$$

Trägt man entsprechend dieser Gleichung berechnete Werte für C_{12}, C_{15} und C_{18} in Abb. 43 ein, lassen sich die ΔV-ΔS Wertepaare, wenigstens in ihrem Anfangsbereich, den berechneten Entropieänderungen zuordnen, Abb. 47.

Turturro und Bianchi versuchten das Modell der frei rotierenden Kette auf ihre Daten über die ($s_I \rightarrow l$) Schmelze von Alkanen unterhalb des Tripelpunkts anzuwenden (137). Sie

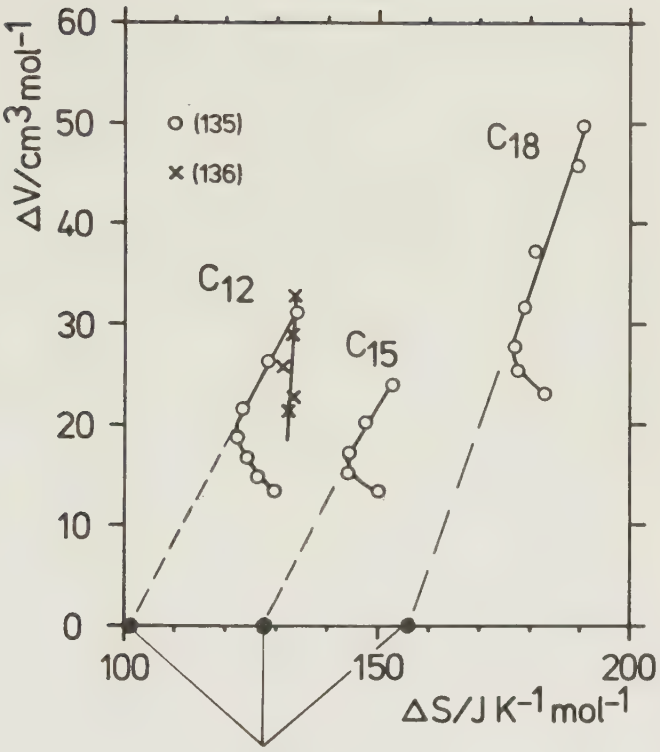

Abb. 47 Zuordnung des Modells der frei rotierenden Kette zu ΔV-ΔS Wertepaaren

kamen zu keiner Übereinstimmung zu den gemessenen Werten, da sie den Einfluß der Rotationsumwandlung unterschätzten.

$s_I^{\rightarrow l}$

Die Änderung der Konfigurationsentropie beim Schmelzen der Rotatorphase beträgt nach Abb. 45

$$\Delta S(s_I \rightarrow l)_{konf} = R \ln 2$$

Für ein Alkan mit n C-Atomen ergibt sich

(5.1o) $$\Delta S(s_I \rightarrow l)_{konf} = R \ln 2^{n-1}$$

Bei einer Berechnung entsprechend Gl.(5.1o) erhält man recht genau die von Turturro und Bianchi experimentell bestimmten Werte. Die Übereinstimmung soll durch Tabelle 22 verdeutlicht werden.

Tabelle 22

Konfigurationsentropie $\Delta S(s_I \rightarrow l)_{konf}$ der n-Alkane

n	ΔS_{konf} / J $K^{-1} mol^{-1}$	
	Gl.(5.1o)	(87)
11	58	53
13	69	65
15	81	77
17	92	89
19	1o4	1o1
21	115	114 *
26	144	145 *

* grafisch extrapoliert

Eine Konfigurationsentropie $\Delta S(s_I \rightarrow l)_{konf}$ der n-Alkane von R ln 2 pro CH_2 Gruppe ist damit durch weitere experimentelle Daten gesichert.

$s_{II} \rightarrow s_I$

Für die Rotationsumwandlung läßt sich aus Abb. 45 eine Konfigurationsentropie von R ln 3/2 extrapolieren.

Für Alkanketten werden nach Blasenbrey und Pechhold sogenannte Kinken als Fehlstellen in der all-trans Form angenommen. Eine Kette mit einer Kinke kann mit den Bezeichnungen der Abb. 46 geschrieben werden als

tttgtg'ttt

Die Rotationsumwandlung der Alkane beschreiben Blasenbrey und Pechhold als den Übergang von einem Zustand kleiner Kinkendichte in einen Zustand hoher Kinkdichte (138). Zur Bildung einer Kinke sind mindestens 4 CH_2 Gruppen erforderlich. Springt die Kette zwischen der all-trans Form und einer Kinke hin und her, ergeben sich insgesamt 6 verschiedene Orientierungen der 4 CH_2 Gruppen zueinander, d.h. bei Auftreten einer Kinke ergeben sich pro CH_2 Gruppe 1,5 Anordnungen, entsprechend dem in Abb. 45 extrapolierten Wert. Um die Konfigurationsentropie auf ein langes Molekül entsprechend

$$(5.11) \qquad \Delta S(s_{II} \rightarrow s_I)_{konf} = R \ln 1{,}5^{n-1}$$

übertragen zu können, müßte in der Rotatorphase eine Konformation der Alkankette angenommen werden, in der nur Kinken vorliegen entsprechend

tgtg'tgtg'....

Dies entspricht dem von Blasenbrey und Pechhold berechneten Grenzwert der Kinkenkonzentration in langen Ketten, den sie mit

0,25 Kinken/ CH_2 Gruppe

angeben (138). Arbeiten anderer Autoren kommen allerdings zu wesentlich kleineren Kinkenkonzentrationen. Dafür werden Rotationen der ganzen Ketten um die Längsachse und Diffusion der Moleküle parallel zu den Ketten angenommen (74,139,140). Bei Untersuchungen an Schichtstrukturen wurde eine Kinkenkonzentration von etwa 0,1 Kinke/ CH_2 (141) festgestellt, doch sind die in der Silikatschicht beobachteten Umwandlungen kaum mit einer Rotationsumwandlung zu vergleichen.

Es ist als unwahrscheinlich anzusehen, daß in der Rotatorphase vollständig gekinkte Ketten vorliegen. Vorzuschlagende Deutungen der Bewegungsvorgänge in dieser Phase sollten aber die hier bestimmte Konfigurationsentropie von R ln 3/2 beim Übergang von der orthorhombischen Phase zur Rotatorphase erklären können.

Polyethylen

Für das Schmelzen von Polyethylen ($s_I \rightarrow l$) ergibt die Extrapolation aus unterhalb des Tripelpunkts - orthorhombisch, hexagonal, flüssig - gemessenen Wertepaaren eine pro CH_2 Gruppe kleinere Konfigurationsentropie beim Polymeren im Vergleich zur ($s_{II} \rightarrow l$) Schmelze des kürzeren Alkans C_{26}. Die Realisierung der maximal möglichen Zahl an Konformationsisomeren in der Kette sollte mit zunehmender Kettenlänge schwieriger werden. Die kleinere Entropieänderung beim Polymeren im Vergleich zum n-Alkan sollte sich dadurch erklären lassen.

Eine Deutung der ($s_I \rightarrow s_{II}$) und ($s_{II} \rightarrow l$) Kurven des Polyethylen in Abb. 45 ist in Anbetracht der in die Abbildung mit aufgenommenen Fehlergrenzen nur als Spekulation möglich. Wenn die Kurve der fest-fest Umwandlung im Polyethylen tatsächlich als Zunahme der Konfigurationsentropie entlang der Koexistenzlinie gedeutet werden könnte, wäre ein Grenzwert von R ln 3 für die Konfigurationsentropie plausibel. Eine solche Extrapolation ist im Rahmen der Fehlergrenzen möglich. Entsprechend läßt sich die ($s_{II} \rightarrow l$) Konfigurationsentropie in die Nähe von null extrapolieren. Damit würde die Änderung der Konfiguration beim Übergang von der festen zur flüssigen Phase zunehmend mit der fest-fest Umwandlung zur hexagonalen Phase s_{II} verbunden sein. Doch nach DTA Messungen von Hikosaka et al. (112) an einem Polyethylen sehr breiter Molmassenverteilung ist das Signal der ($s_{II} \rightarrow l$) Umwandlung, wenn auch als sehr breiter, flacher Peak, auch bei einem Druck von 25 kbar

noch nicht wesentlich verkleinert gegenüber dem ($s_I \rightarrow s_{II}$) Signal.

Über Spekulationen hinausgehende Aussagen müssen zukünftigen Messungen vorbehalten bleiben. Um bei der Auswertung der Peaks eine bessere Standardabweichung der Peakflächen zu erhalten, die erst definierte Aussagen erlaubt, müssen die Untersuchungen mit fraktioniertem Polyethylen möglichst schmaler Molmassenverteilung fortgesetzt werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß nach dem hier beschriebenen Verfahren auch bei flexiblen Molekülen Bestimmungen der Konfigurationsentropien ΔS_{konf} der Phasenumwandlungen aus unter Hochdruck erhaltenen kalorimetrischen Daten möglich sind, die zu wertvollen Hinweisen zum Verständnis der Umwandlungsmechanismen führen können.
Voraussetzung sind allerdings ΔV-ΔS Wertepaare ausreichender Genauigkeit.

Anhang

1. Kenndaten der verwendeten Stähle

1.1. Chemische Zusammensetzung

	Inconel 718 (nach Zertifikat)	1.4548
Ni	53,3	4,2
Cr	18,4	16,1
Fe	18,o	75,1
Nb	5,2	o,3
Mo	3,2	-
Ti	o,8	-
Al	o,4	-
Co	o,o5	-
C	o,o5	o,o3
Mn	o,2	o,6
Si	o,3	o,3
P	o,o1	o,o2
S	o,oo5	o,oo2
B	o,oo4	-
Cu	o,11	3,3

1.2. Physikalische Eigenschaften

			Inconel 718	1,4548
Dichte/ kg m^{-3}			$8,23 \cdot 1o^{-3}$	
spezifische Wärme	/ J $kg^{-1}K^{-1}$		44o	5oo
Wärmeleitfähigkeit	/ J $m^{-1}s^{-1}K^{-1}$		11	16
Wärmeausdehnung	/ m $m^{-1}K^{-1}$	(3oo K)	$12,4 \cdot 1o^{-6}$	$1o,8 \cdot 1o^{-6}$
		(7oo K)	$14,6 \cdot 1o^{-6}$	$11,6 \cdot 1o^{-6}$

1.3. Wärmebehandlung

Inconel 718 glühen 1 h bei 125o K
tempern 8 h bei 99o K
schnell kühlen auf 89o K
dort halten bis zu einer Gesamtzeit von 18 h

1.4548 ausgehärtet bei 77o K

Ultrafort 3o3 härten bei 1o9o K in Luft für 1 h
auslagern bei 76o K in Luft für 6 h

17-4 PH härten 1 h bei 755 K in Luft

1.4. Festigkeitseigenschaften

T/ K			298	588	673	811	922
$\sigma_{0,2}$/ N mm^{-2}	Inconel 718	*	1o5o			94o	88o
		**	119o	111o		1o8o	1o35
	1.4548		123o		83o		
	Ultrafort 3o3		2ooo				
σ_b/ N mm^{-2}	Inconel 718	*	127o			1o6o	1o2o
		**	143o	136o		128o	117o
	1.4548		135o		1o3o		
	Ultrafort 3o3		22oo				
	17-4 PH		15oo				
E/ 1o^5 N mm^{-2}	Inconel 718		2,oo	1,84		1,71	1,64
	1.4548		2,oo				
R_C	Inconel 718		4o				
	17-4 PH		5o				

* Mindestwerte bei Wärmebehandlung entsprechend Anhang 1.3.
** tatsächliche Werte entsprechend Werkstattattest

2. In Druckbehältern gespeicherte Energie

2.1. Argon bei Raumtemperatur

Die Daten für Argon sind (29) und (3o) entnommen. Die gespeicherte Energie wird nach den folgenden Formeln berechnet.

$$W = - z\, n\, RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W = \frac{1}{2} \kappa V (P_2^2 - P_1^2)$$

Die Gesamtenergie wird für ein Behältervolumen von o,1 l berechnet.

p	V	κ_T	z	ΔW	W	W
bar	$cm^3 mol^{-1}$	$1o^{-7} bar^{-1}$		$kJ\ mol^{-1}$	$kJ\ mol^{-1}$	kJ/o,1 l
1	23895					
5oo	54,96			14,15	14,2	25,6
7oo	47,59	7o94	1,39	o,45	14,6	3o,7
1ooo	4o,89	3722	1,71	o,56	15,2	37,1
2ooo	32,79	14o7	2,74	1,18	16,3	49,8
3ooo	29,41	856	3,69	o,84	17,2	58,4
4ooo	27,37	611	4,58	o,71	17,9	65,4
5ooo	25,94	473	5,43	o,64	18,5	71,2
6ooo	24,86	385	6,24	o,59	19,1	76,9
7ooo	23,99	324	7,o3	o,56	19,7	82,1

2.2. Silikonöl bei Raumtemperatur

Die Kompressibilitäten des Silikonöls Wacker AS 5o wurden aus dem Druckanstieg pro Kolbenhub der zur Druckerzeugung benutzten Spindelpresse abgeleitet.

Volumen der Druckerzeugung einschließlich Puffervolumen

$V = 67,6\ cm^3$

Dichte AS 5o = o,99 g cm^{-3} Hubvolumen = 2,5o cm^3

p / bar	m / g	ρ / g cm^{-3}	V / cm^3 g^{-1}	κ / 1o^{-5} bar^{-1}	ΔW / J g^{-1}	W / kJ/o,1 l
1	66,92	o,99o	1,o1o1			
				9,38		
38o	69,4o	1,o27	o,9741		o,68	o,o7
				7,26		
855	71,87	1,o63	o,94o5		2,o7	o,28
				5,69		
144o	74,35	1,1oo	o,9o92		3,59	o,7o
				4,67		
213o	76,82	1,136	o,8799		5,23	1,32
				3,94		
292o	79,3o	1,173	o,8525		6,91	2,17
				3,4o		
381o	81,77	1,21o	o,8267		8,68	3,29
				3,13		
475o	84,25	1,246	o,8o24		1o,41	4,55
				2,85		
575o	86,72	1,283	o,7795		12,o1	6,36
				2,7o		
* 7ooo	89,75	1,328	o,7532		16,77	8,81

* grafisch extrapoliert

2.3. Vergleich der gespeicherten Energie in Argon und Silikonöl

Die Tabelle zeigt eine Gegenüberstellung der gespeicherten Energie in Behältern von jeweils o,1 l Inhalt gefüllt mit Argon oder Silikonöl AS 5o bei verschiedenen Drücken.

p / kbar	W/ kJ (o,1 l)$^{-1}$	
	Ar	AS 5o
o,5	25,8	o,1
1,o	37,1	o,4
2,o	49,8	1,2
3,o	58,4	2,3
4,o	65,4	3,5
5,o	71,2	5,o
6,o	76,9	6,8
7,o	82,1	8,8

3. Anpaßfunktionen zur Berechnung des Kalibrierfeldes

Die Kalibrierwerte K_r in Kap. 3.4.1. werden nach der Gleichung

$$K_r = A + B\,T + C\,T^2 + D\,T^3$$

berechnet. Die Variablen A,B,C und D sind kubische Funktionen des Druckes. Diese Funktionen sind im folgenden gegeben. Um die Anpaßfunktion nicht zu kompliziert werden zu lassen, wurde die Anpassung in zwei Druckbereichen durchgeführt. Die Drücke sind in bar einzusetzen.

A (1 < p < 3000)

$$0{,}9317 + 286{,}8\cdot10^{-6}p - 61{,}34\cdot10^{-9}p^2 - 17{,}169\cdot10^{-12}p^3$$

A (3000 < p < 6000)

$$11{,}3897 - 7{,}0797\cdot10^{-3}p + 1{,}47436\cdot10^{-6}p^2 - 97{,}901\cdot10^{-12}p^3$$

B (1 < p < 3000)

$$-1{,}3156\cdot10^{-3} - 1{,}3211\cdot10^{-6}p + 242{,}07\cdot10^{-12}p^2 + 131{,}413\cdot10^{-15}p^3$$

B (3000 < p < 6000)

$$-74{,}8817\cdot10^{-3} + 50{,}5659\cdot10^{-6}p - 10{,}62167\cdot10^{-9}p^2 + 712{,}105\cdot10^{-15}p^3$$

C (1 < p < 3000)

$$4{,}922\cdot10^{-6} + 2{,}29474\cdot10^{-9}p - 269{,}644\cdot10^{-15}p^2 - 312{,}701\cdot10^{-18}p^3$$

C (3000 < p < 6000)

$$171{,}417\cdot10^{-6} - 115{,}2938\cdot10^{-9}p + 24{,}45622\cdot10^{-12}p^2 - 1{,}65575\cdot10^{-15}p^3$$

D (1 < p < 3000)

$$-3{,}41\cdot10^{-9} - 1{,}3818\cdot10^{-12}p + 50{,}1\cdot10^{-18}p^2 + 237{,}54\cdot10^{-21}p^3$$

D (3000 < p < 6000)

$$-125{,}549\cdot10^{-9} + 84{,}98\cdot10^{-12}p - 18{,}18132\cdot10^{-15}p^2 + 1{,}24223\cdot10^{-18}p^3$$

Verzeichnis der Lieferfirmen

(L1) Robert Zapp KG, Düsseldorf
(L2) Gebr. Grohmann, Löhne i.W.
(L3) Giersiepen, Hagen i.W.
(L4) Haake Meßtechnik GmbH, Karlsruhe
(L5) Meßgerätewerk Lauda, Lauda
(L6) Hart, Rotterdam, Niederlande
(L7) Nova-Werke AG, Effretikon, Schweiz
(L8) HIP High Pressure Equipment, Erie, Pennsylvania, USA
(L9) Heise, Newton, Connecticut, USA
(L1o) Dr.Staiger, Mohilo & Co. GmbH, Schorndorf
(L11) Linseis Meßgeräte GmbH, Selb
(L12) Rohm and Haas, Philadelphia, Pennsylvania, USA
(L13) Wacker Chemie GmbH, München
(L14) Bodenseewerk Perkin-Elmer GmbH, Überlingen
(L15) (Cotronics 918) Kager GmbH, Frankfurt
(L16) Staatliche Porzellan-Manufaktur, Berlin
(L17) Badische Industrie Edelstein GmbH, Elzach
(L18) Rössel Meßtechnik, Werne a.d.L.
(L19) Philips, Elektronik Industrie GmbH, Hamburg
(L2o) Emerson & Cuming Europe N.V., Westerlo-Oevel, Belgium
(L21) Coldweld GmbH, München

Verzeichnis der Abbildungen

		Seite
1	Blockdiagramm	6
2	Gesamtapparatur	7
3	Schrumpfautoklav mit Stempeln	17
4	Flanschberechnung	19
5	Temperiermantel (Aufsicht)	23
6	Hochdruckmeßkopf	31
7	Umgebauter DSC-2 Probenhalter	32
8	Elektrische Durchführung	35
9	DSC Prinzip	38
1o	Geometrie am Meßort	41
11	Hochdruckmeßzelle	48
12	Umgebaute Perkin Elmer Meßzelle	48
13	Meßwerte zur Bestimmung der Druckabhängigkeit von Platinwiderständen	51
14	Schmelzdruckkurve Gallium	57
15	Schmelzdruckkurve Indium	57
16	Schmelzdruckkurve Zinn	58
17	Schmelzdruckkurve Wismut	58
18	Auf Normaldruck bezogene Kalibrierfaktoren entlang der Schmelzdruckkurven als Funktion des Druckes	66
19	Kalibrierfeld $K_r = f(T,p)$	68
2o	Reduzierte Kalibrierwerte $K_{red} = f(T,p)$	71
21	DTA Kalibrierfaktoren nach (7)	73
22	Reduzierte Viskosität von Silikonöl $\eta_{rel} = f(T,p)$	74
23	Originalpeaks der fest-fest Umwandlungen in Diamantan	83
24	Phasendiagramm von Diamantan	86
25	Phasenumwandlungsenthalpien von Diamantan	87
26	Phasenumwandlungsentropien von Diamantan	92
27	Phasenumwandlungsvolumina von Diamantan	92
28	DSC Peaks von Polyethylen	97

29	Phasendiagramm von Polyethylen	1oo
3o	Phasenumwandlungsenthalpien von Polyethylen	1o1
31	Tripelpunkt	1o3
32	Phasenumwandlungsentropien von Polyethylen	1o5
33	Phasenumwandlungsvolumina von Polyethylen	1o5
34	Vergleich der Umwandlungsvolumina in Polyethylen nach (1o1) mit eigenen Daten	1o6
35	Literaturvergleich der Umwandlungsenthalpien in Polyethylen	1o9
36	Phasenumwandlung in einem V - p Diagramm	124
37	Cyclohexanisothermen im V(p) Diagramm (88)	127
38	Isochoren im Phasendiagramm von Cyclohexan	128
39	Symmetrieachsen des Diamantanmoleküls	131
4o	Extrapolation der Konfigurationsentropien der Phasenumwandlungen in Cyclohexan	133
41	Extrapolation der Konfigurationsentropien der Phasenumwandlungen in Diamantan	135
42	Extrapolation eines kritischen (trikritischen) Schmelzpunktdrucks für Diamantan	137
43	Umwandlungsvolumen und -entropien von n-Alkanen	145
44	Zuordnung experimenteller Konfigurationsentropien zu ΔV-ΔS Literaturdaten	147
45	Extrapolation der Konfigurationsentropie in Alkanen und Polyethylen	149
46	Orientierungen um eine C-C Bindung in Alkanketten	15o
47	Zuordnung des Modells frei rotierender Ketten zu ΔV-ΔS Wertepaaren	151

Verzeichnis der Tabellen

		Seite
1	DSC Anteil an der Umwandlung als Funktion von ΔT_{sr}	44
2	DSC Anteil an der Umwandlung als Funktion der Aufheizrate	45
3	Meßwerte der Schmelzdruckkurven der Metalle Ga, In, Sn und Bi	53
4	Literaturvergleich Gallium	54
5	Literaturvergleich Indium	54
6	Literaturvergleich Zinn	55
7	Literaturvergleich Wismut	56
8	Auf Normaldruck bezogene Kalibrierwerte K(koex) entlang der Schmelzdruckkurven	65
9	Wärmetransportdaten von Silikonöl als f(T) bei p = 1 bar	76
1o	DSC Anteil an der Umwandlung als Funktion der Meßtemperatur bei p = 1 bar	76
11	Wärmetransportdaten von Silikonöl als f(p) bei T = 5oo K	78
12	DSC Anteil an der Umwandlung als Funktion des Druckes bei T = 5oo K	78
13	Phasendiagramm von Diamantan	85
14	Umwandlungsenthalpien von Diamantan	88
15	Phasenumwandlungsentropien und -volumina von Diamantan	91
16	Phasenumwandlungsdaten von Diamantan	94
17	Phasendiagramm von Polyethylen	98
18	Umwandlungsenthalpien bezogen auf eine Kristallinität von 1oo % und die Molmasse der CH_2 Einheit	99
19	Phasenumwandlungsentropien und -volumina von Polyethylen	1o4
2o	Umwandlungsenthalpien von Polyethylen nach verschiedenen Autoren	1o8

21 Phasenumwandlungsdaten von Polyethylen pro mol CH_2 110

22 Konfigurationsentropie $\Delta S(s_I \rightarrow l)_{konf}$ der n-Alkane 152

Literaturverzeichnis

(1) H.ARNTZ, Dissertation, Bochum 1980.
(2) C.LORIERS-SUSSE, High Temperatures-High Pressures, 12, 119 (1980).
(3) P.F.SULLIVAN, G.SEIDEL, Phys.Rev., 173, 679 (1968).
(4) J.B.BALOGA, C.W.GARLAND, Rev.Sci.Instrum., 48, 1o5 (1977).
(5) C.W.GARLAND, G.B.KASTING, K.L.LUSHINGTON Phys.Rev.Letters, 43, 142o (1979).
(6) W.SPRATTE, Dissertation, Bochum 1978.
(7) K.TAKAMIZAWA, Thermochimica Acta, 25, 1 (1978).
(8) M.KAMPHAUSEN, Rev.Sci.Instrum., 46, 668 (1975).
(9) M.KAMPHAUSEN, G.M.SCHNEIDER, Thermochimica Acta, 22, 371 (1978).
(1o) M.KAMPHAUSEN, Dissertation, Bochum 1976.
(11) R.SANDROCK, M.KAMPHAUSEN, G.M.SCHNEIDER, Mol.Cryst.Liq.Cryst., 45, 257 (1978).
(12) J.HERRMANN, R.SANDROCK, W.SPRATTE, G.M.SCHNEIDER, Mol.Cryst.Liq.Cryst., 56, 183 (198o).
(13) H.ARNTZ, Rev.Sci.Instrum., 51, 965 (198o).
(14) H.ARNTZ, G.M.SCHNEIDER, Faraday Discussions, 69, 139 (198o).
(15) U.WENZEL, G.M.SCHNEIDER, Mol.Cryst.Liq.Cryst.Letters, 72, 255 (1982).
(16) M.WIRTHS, G.M.SCHNEIDER, J.Chem.Thermodynamics, 13, 7o1 (1981).
(17) H.H.BUCHTER, Apparate und Armaturen der chemischen Hochdrucktechnik, Springer Verlag, Berlin,Heidelberg New York, 1967.
(18) E.KLAPP, Festigkeit im Apparate- und Anlagenbau, Werner Verlag, Düsseldorf, 197o.
(19) DUBBELS, Taschenbuch für den Maschinenbau, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1963.

(2o) J.H.FAUPEL in
R.W.NICHOLS, Pressure Vessel Engineering Technology,
Applied Science Publishers, London, 1971.
(21) ISTVAN SZABO, Höhere Technische Mechanik,
Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1964.
(22) G.GOLDMANN, Dissertation, Karlsruhe, 1975.
(23) GERTHSEN, KNESER, VOGEL, Physik,
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1977.
(24) Lehrbuch der chemischen Verfahrenstechnik,
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie,
Leipzig, 1969.
(25) P.W.BRIDGMAN, Proc.Amer.Acad.Arts.Sci., 77, 115 (1949).
(26) E.KUSS, Ber.Bunsenges.physik.Chem., 7o, 1o15 (1966).
(27) Wackersilicone, Katalog Siliconöle AK, 1979.
Katalog Phenylmethyl-Siliconöle, 1976.
(28) DOW CORNING, Merkblatt o5-213 A-o3, 1974.
Merkblatt 22-o71 B-o1, 1978.
(29) D.H.LIEBENBERG, R.L.MILLS, J.C.BRONSON,
J.Appl.Phys., 45, 741 (1974).
(3o) J.L.ROBERTSON, S.E.BABB Jr., G.J.SCOTT,
J.Chem.Phys., 5o, 216o (1969).
(31) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8.Aufl.,
Pt, Bd. 68 A, 758 + 763, Verlag Chemie, Weinheim, 1951.
(32) P.L.M.HEYDEMAN, Rev.Sci.Instrum., 41, 1896 (197o).
(33) R.H.CORNISH, A.L.RUOFF, Rev.Sci.Instrum.,
32, 639 (1961).
(34) B.E.HAMMONS, Rev.Sci.Instrum., 42, 1889 (1971).
(35) R.E.TERRY, A.L.RUOFF, Rev.Sci.Instrum., 43, 1379 (1972).
(36) M.BROUHA, A.G.RIJNBEEK,
Rev.Sci.Instrum., 44, 852 (1973).
(37) D.L. VAN DER HART, Rev.Sci.Instrum., 45, 111 (1974).
(38) J.A.SCHOUTEN, N.J.TRAPPENIERS, W.GOEDEGEBUURE,
Rev.Sci.Instrum., 5o, 1652 (1979).
(39) E.S.WATSON, M.J.O'NEILL, J.JUSTIN, N.BRENNER,
Anal.Chem., 36, 1233 (1964).

(4o) M.J.O'NEILL, Anal.Chem., 36, 1238 (1964).
(41) B.A.HORWITZ, Chem.Eng., August 1o, 97 (1981).
(42) P.W.BRIDGMAN, The Physics of High Pressure, Dover Publications, New York, 197o.
(43) Linseis, Handbuch der Temperaturmessung.
(44) C.M.KNOBLER, W.I.HONEYWELL, C.J.PINGS, Rev.Sci.Instrum., 34, 1437 (1963).
(45) P.W.RICHTER, J.B.CLARK, Rev.Sci.Instrum., 51, 959 (198o).
(46) M.L.Mc DANIEL, S.E.BABB Jr., G.J.SCOTT, J.Chem.Phys., 37, 822 (1962).
(47) P.W.BRIDGMAN, Phys.Rev., 6, 1 (1915).
(48) A.ROTH, J.MEYER, H.ZENNER, Z.anorg.allg.Chem., 214, 3o9 (1933).
(49) V.E.FADEEV, Russ.J.Phys.Chem., 45, 1o51 (1971).
(5o) Perkin Elmer, DSC-2 Handbuch, 1974.
(51) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8.Aufl., In, Bd. 37, 25, Verlag Chemie, Berlin, 1936. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Neue Serie, Gruppe III, Bd. 6, S.13, Springer Verlag, Berlin,Heidelberg, New York, 1971.
(52) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8.Aufl., Sn, Bd. 46 B, 183, Verlag Chemie, Weinheim, 1971.
(53) LANDOLT-BÖRNSTEIN, 6.Aufl., Bd.II, 1.Teil, 444, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1971.
(54) K.WITT, Dissertation, Eindhoven, 1974.
(55) D.T.JAMIESON, G.CARTWRIGHT, NEL Report 646, (1977).
(56) V.G.NEMZER, Teploenergetika, 9o (1977).
(57) V.G.NEMZER, Inzh.Fiz.Zh., 33, 464 (1977).
(58) I.L.SPAIN, J.PAAUWE, High Pressure Technology, Vol. I, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1977.
(59) BERTHOU, TOUGAS, Met.Trans., 1, 2978 (197o).
(6o) CRAWLEY, Trans.AIME, 245, 1655 (1969).
(61) U.S. Atomic Energy Commission Report, ANL-575o, Chemical Rubber Co., Handbook of Chemistry and Physics, 6oth., D-62.

(62) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8.Aufl., Bi, Bd. 19, 4o, Verlag Chemie, Berlin, 1927. (53) S.447.
(63) KESKAR, HRUSKA, Met.Trans., 1, 2357 (197o).
(64) G.B.ADAMS, H.L.JOHNSTON, E.C.KERR, J.Amer.Chem.Soc., 74, 478 (1952).
(65) L.DEFFET, Bull.Soc.Chim.Belg., 49, 223 (194o).
(66) P.W.BRIDGMAN, Phys.Rev., 48, 893 (1935).
(67) J.L.MARGRAVE, High Temperature-High Pressures, 2, 583 (197o).
(68) T.W.RICHARDS, S.BOYER, J.Amer.Chem.Soc., 43, 274 (1921).
(69) W.KLEMM, Z.anorg.allgem.Chem., 198, 178 (1931).
(7o) W.H.HOATHER, Proc.Phys.Soc.(London), 48, 699 (1936).
(71) H.KÖSTER, F.HENSEL, E.U.FRANCK, Ber.Bunsenges.physik.Chem., 74, 43 (197o).
(72) J.N.SHERWOOD, The Plastically Crystalline State, John Wiley & Sons, Chichester, 1979.
(73) A.WÜRFLINGER, Faraday Discussions, 69, 146 (198o).
(74) B.EWEN, G.R.STROBL, D.RICHTER, Faraday Discussions, 69, 19 (198o).
(75) A.R.BRITCHER, J.H.STRANGE, J.Chem.Soc.Faraday Trans. II, 74, 1767 (1978).
(76) J.F.MESSERLY, G.B.GUTHRIE, S.S.TODD, H.L.FINKE, J.Chem.Eng.Data, 12, 338 (1967).
(77) J.A.POPLE, F.E.KARASZ, J.Phys.Chem.Solids, 18, 28 (1961).
(78) F.E.KARASZ, J.A.POPLE, J.Phys.Chem.Solids, 2o, 294 (1961).
(79) A.MÜLLER, Proc.Roy.Soc., 178, 227 (1941).
(8o) G.H.FINDENEGG in F.KOHLER, Sommerschule, Physik des flüssigen Zustands, St.Georgen (Kärnten), Bd. II, 63 (1972).
(81) F.KOHLER, The Liquid State, Verlag Chemie, Weinheim, 1972.

(82) J.E.LENNARD-JONES, A.F.DEVONSHIRE,
Proc.Roy.Soc. A, 169, 317 (1938)
Proc.Roy.Soc. A, 17o, 464 (1939).

(83) G.B.GUTHRIE, J.P.McCULLOUGH,
J.Phys.Chem.Solids, 18, 53 (1961).

(84) D.M.NEWNS, L.A.K.STAVELEY, Chem.Rev., 66, 267 (1966).

(85) A.BONDI, Physical Properties of Molecular Crystals,
Liquids and Glasses, Wiley & Sons,
New York, London, Sydney, 1968.

(86) A.WÜRFLINGER in
F.KOHLER, Sommerschule, Physik des flüssigen Zustands,
St.Georgen (Kärnten). Bd. I, 213 (1977).

(87) A.TURTURRO, U.BIANCHI, J.Chem.Phys., 62, 1668 (1975).

(88)* K.WISOTZKI, Diplomarbeit, Bochum, 198o.

(89) G.C.FORTUNE, G.N.MALCOLM, J.Phys.Chem.,
71, 876 (1967).

(9o) A.WÜRFLINGER, G.M.SCHNEIDER,
Ber.Bunsenges.physik.Chem., 77, 121 (1973).

(91) D.C.BASSETT, Polymer, 17, 46o (1976).

(92) D.C.BASSETT, High Temperatures-High Pressures,
9, 553 (1977).

(93) U.LEUTE, W.DOLLHOPF, Colloid & Polymer Sci.,
258, 353 (198o).

(94) K.H.ILLERS, Rheologica Acta, 3, 185 (1964).

(95) K.H.ILLERS, Kolloid Zeitschrift, Zeitschrift f. Poly.,
231, 622 (1967).

(96) C.CUPAS, P.v.R.SCHLEYER, D.J.TRECKER,
J.Amer.Chem.Soc., 87, 917 (1965).

(97) Organic Syntheses, 53, 3o (1973).

(98) T.COURTNEY, D.E.JOHNSTON, M.A.McKERVEY, J.J.ROONEY,
J.Chem.Soc.Perkin Trans. I, 68, 2691 (1972).

(99) T.M.GUND, E.OSAWA, V.Z.WILLIAMS, P.v.R.SCHLEYER,
J.Org.Chem., 39, 2979 (1974).

(1oo) B.WUNDERLICH, C.M.CORMIER, J.Poly.Sci., A-2, 5, 987
(1967).

*(88a) K.WISOTZKI, A.WÜRFLINGER, J.Phys.Chem.Solids,
43, 13 (1982).

(1o1) W.DOLLHOPF, Dissertation, Ulm, 1979.
(1o2) T.CLARK, M.A.McKERVEY, H.MACKLE, J.J.ROONEY, J.Chem.Soc.Faraday Trans. I, 7o, 1279 (1974).
(1o3) G.M.SPINELLA, J.T.S.ANDREJS, W.E.BACON, P.C.FORT Jr., J.SABO, J.Chem.Thermodynamics, 1o, 1o23 (1978).
(1o4) U.LEUTE, persönliche Mitteilung.
(1o5) R.SANDROCK, Diplomarbeit, Bochum, 1977.
(1o6) T.CLARK, D.E.JOHNSTON, H.MACKLE, M.A.McKERVEY, J.J.ROONEY, Chem.Comm., 68, 1o42 (1972).
(1o7) N.KOTOV, Y.ZUBOV, N.BAKEYEV, Doklady Akad. Nauk SSSR, 229, 1375 (1976).
(1o8) A.WÜRFLINGER, Habilitation, Bochum, 1981.
(1o9) P.R.TEMPLIN, Ind.Eng.Chem., 48, 154 (1956).
(11o) K.NAGATA, K.TAGASHIRA, S.TAKI, T.TAKEMURA, Jpn.J.Appl.Phys., 19, 985 (198o).
(111) Y.MAEDA, H.KANETSUNA, K.TAGASHIRA, T.TAKEMURA, J.Polym.Sci.Polym.Phys.Ed., 19, 1335 (1981).
(112) M.HIKOSAKA, S.MINOMURA, T.SETO, Jpn.J.Appl,Phys., 19, 1763 (198o).
(113) E.R.ANDREW, J.Phys.Chem.Solids, 18, 9 (1961).
(114) J.G.POWLES, J.Phys.Chem.Solids, 18, 17 (1961).
(115) C.P.SMYTH, J.Phys.Chem.Solids, 18, 4o (1961).
(116) E.H.M.EVANS, R.HINE, J.P.G.RICHARDS, Solid State Commun., 27, 1oo7 (1978).
(117) T.CLARK, T.Mc.O.KNOX, H.MACKLE, M.A.McKERVEY, J.Chem.Soc.,Faraday Trans. I, 73, 1224 (1977).
(118) E.H.M.EVANS, R.HINE, J.P.G.RICHARDS, J.Phys. C, 9, 369 (1976).
(119) T.E.JENKINS, A.R.BATES, J.Phys. C, 12, 1oo3 (1979).
(12o) A.R.UBBELOHDE, Melting and Crystal Structure, Clarendon Press, Oxford, 1965.
(121) S.RAMDAS, M.MEYER, J.Chem.Soc.,Faraday Trans. II, 76, 1586 (198o).
(122) C.W.F.T.PISTORIUS, H.C.SNYMAN, Z.physik.Chem., Neue Folge, 43, 278 (1964).

(123) C.A.FYFE, D.HAROLD-SMITH,
J.Chem.Soc.,Faraday Trans. II, 71, 967 (1975).
(124) B.WUNDERLICH, Ber.Bunsenges.physik.Chem.,
74, 768 (197o).
(125) R.KAISER, G.GOTTSCHALK, B.I. Hochschultaschenbücher,
Bd. 774, Bibliographisches Institut,
Mannheim, Wien, Zürich, 1972.
(126) F.LANGERS in
Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4.Aufl.,
Bd. 4, 579, Verlag Chemie, Weinheim, 1974.
(127) F.BANDERMANN in
Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4.Aufl.,
Bd. 5, 41, Verlag Chemie, Weinheim, 198o.
(128) S.BLASENBREY, W.PECHHOLD,
Ber.Bunsenges.physik.Chem., 74, 784 (197o).
(129) G.WOBSER, P.C.HÄGELE,
Ber.Bunsenges.physik.Chem., 74, 896 (197o).
(13o) A.WÜRFLINGER, Ber.Bunsenges.physik.Chem.,
79, 1195 (1975).
(131) R.G.SNYDER, J.Chem.Phys., 47, 1316 (1967).
(132) H.KERN, W.v.RYBINSKI, G.H.FINDENEGG,
J.Colloid Interface Sci., 59, 3o1 (1977).
(133) G.H.FINDENEGG, H.KERN, Faraday Discussions,
59, 128 (1975).
(134) A.RUBCIC, J.BATURIC-RUBCIC in
J.S.SCHILLING, R.N.SHELTON, Physics of Solids
under High Pressure, S. 117,
North Holland Publishing Company, 1981.
(135) R.R.NELSON, W.WEBB, J.A.DIXON,
J.Chem.Phys., 33, 1756 (196o).
(136) R.LANDAU, Dissertation, Bochum, 198o.
(137) U.BIANCHI, A.TURTURRO, J.Chem.Phys., 65, 697 (1976).
(138) S.BLASENBREY, W.PECHHOLD, Rheologica Acta, 6, 174 (1967).
(139) G.STROBL, B.EWEN, E.W.FISCHER, W.PIESCZEK
J.Chem.Phys., 61, 5257 (1974)

(140) B.EWEN, E.W.FISCHER, W.PIESCZEK, G.STROBL,
J.Chem.Phys., 61, 5265 (1974).
(141) G.LAGALY, S.FITZ, A.WEISS,
Clays and Clay Minerals, 23, 45 (1975).

Herrn Prof. Dr. G. M. Schneider danke ich für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit sowie für viele Anregungen und Hinweise, die zu ihrem Gelingen beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. G. Findenegg gilt mein Dank für die Übernahme des Korreferats.

Nicht zuletzt danke ich allen Angehörigen des Instituts und der Zentralen Werkstätten, die zum Zustandekommen der Arbeit beigetragen haben.

Lebenslauf

Rainer Sandrock

18.4.1952	in Bochum geboren Vater: Heinrich Sandrock Mutter: Ilse Sandrock, geb. Nolte
1958 - 1962	Besuch der Volksschule in Bochum
1962 - 1967	Besuch der Carl-Lührig-Realschule in Bochum
12.7.1967	Abschlußprüfung (Mittlere Reife)
1.8.1967 - 8.7.197o	Lehre als Chemielaborant VEBA-Chemie AG, Wanne-Eickel
9.7.197o - 31.8.197o	angestellt als Chemielaborant VEBA-Chemie AG, Wanne-Eickel
WS 197o/71	Beginn des Chemiestudiums an der Staatl. Ingenieurschule f. Maschinenbau, Essen
26.6.1973	Abschlußprüfung (Ing. grad.) der Gesamthochschule Essen
WS 1973/74	Beginn des Chemiestudiums an der Ruhr-Universität Bochum
6.4.1977	Diplomprüfung
ab Juni 1977	Doktorarbeit
ab 1.5.1979	Wiss. Assistent (m.d.V.b) am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II